

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平2-96133

⑫ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)4月6日

G 03 C 7/34
7/38

7915-2H
7915-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 57 頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑮ 特 願 昭63-248573

⑯ 出 願 昭63(1988)10月1日

⑰ 発 明 者 佐 藤 忠 久 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式
社内

⑱ 発 明 者 古 屋 和 彦 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式
社内

⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

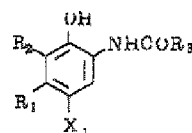
明細書の序言(内容に変更なし)

明 細 書

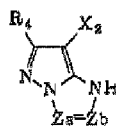
1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光
材料

2. 特許請求の範囲

それぞれ感色性の異なる少なくとも三種の感光
性ハロゲン化銀乳剤層を反射支持体上に有するハ
ロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なく
ともノズの下記一般式〔I〕で表わされる耐拡散
性シアノカプラー、および少なくともノズの下記
一般式〔II〕で表わされる耐拡散性マゼンタカプ
ラーが、お互いに異なった感色性の感光層中に含
有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真
感光材料。



一般式〔I〕



一般式〔II〕

(但し、式中R₁はアシルアミノ基、アルキル
基を表わし、R₂は水素原子、ハロゲン原子、ア
ルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基を表わ
し、R₃はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、
アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を表わす。
R₄は水素原子又は置換基を表わし、Z_aおよび

Z_bは $\begin{matrix} R_5 \\ | \\ -C- \end{matrix}$ 又は $-N-$ である。R₅はR₄と同
義である。

X₁はカプラーが現像主薬の酸化物とカップリ
ングする位置に置換し、カップリングして離脱す
ることによって蛍光を発する化合物になりうる基
を表わす。

X₂は水素原子又はカップリング離脱基を表わ
す。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は色再現性のよいハロゲン化銀カラー写
真感光材料に関するものであり、詳しくはシアノ
カプラーが現像主薬の酸化物とカップリングして

色像を形成する際、その色像がもつ不要なイエロー部分の副吸収波長域に蛍光を発する化合物を離脱することによつて得られる見かけ上色純度が増したシアン色像と、副吸収がなく色純度の高いピラゾロアゾール系マゼンタカプラーから得られるマゼンタ色像を併用することによつて実現される極めて色再現性の良いハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

(従来の技術)

ハロゲン化銀カラー写真感光材料では感光性ハロゲン化銀乳剤および芳香族一級アミン現像薬の酸化体と反応してアゾメチン色素を形成する、いわゆる色素形成性カプラー(以下単にカプラーと略す)を用いる方式が多く用いられており、通常イエローカプラー、マゼンタカプラーおよびシアンカプラーの組み合わせが用いられる。

これまで主に採用されてきたイエローカプラーはベンゾイルアセトアニリドやピペロイルアセトアニリド等のアシルアセトアミド誘導体であり、マゼンタカプラーは5-ピラゾロン誘導体であり、

- 3 -

シアンカプラーはフェノールおよびナフトール誘導体であつた。しかしながらこれらのカプラーから形成されるアゾメチン色素は理想的と言われる吸収波形に比べると不必要な副吸収を有しており、カラー写真の色再現上改良が望まれてきた。

これら3色のカプラーのうち、5-ピラゾロンマゼンタカプラーについては、この波長域の人間の視感度が高いことから色再現性改良のために最も重要であるため、古くから改良研究が行なわれており、その430nm付近の副吸収を減じ、長波長側の裾切れを改良するために米国特許第3,770,447号に記載されるインダゾロン骨格、英国特許第1,047,612号に記載されるピラゾロベンズイミダゾール骨格、米国特許第3,723,067号に記載されるピラゾロ〔5,1-c〕-1,2,4-トリアゾール骨格、米国特許第4,500,630号に記載されるイミダゾピラゾール骨格、及び米国特許第4,540,654号に記載されるピラゾロ〔1,5-b〕-1,2,4-トリアゾール骨格が提案されている。そ

- 4 -

して最近ピラゾロトリアゾール系カプラーが採用されるようになり、最も懸念に近い改良が進んでいる。しかしながら他のシアンやイエロー色像の副吸収が未改良なため、このマゼンタカプラーの改良の効果が減殺されている。そこで次にシアンおよびイエローカプラー、特にシアンカプラーの改良が強く望まれていた。

シアンカプラーについては400~460nm付近のイエロー部の副吸収を減ずること、および主吸収の短波長側の裾切れを改良するために米国特許第2,772,162号や欧州特許出願公開第2,49,453号に記載のカプラーが提案されているが改良が不十分であつたり、色像の安定性が悪かつたりして更なる改良が望まれていた。最近、米国特許第4,774,181号にカブリング様態に蛍光を発する色素を放出するカプラーを用いることによつて光学的に副吸収を補正する方法が開示されたが、この特許では主にネガ系における色補正効果をうたつており、またカラーペーパー(ポジ系)については、この種のカプラーをイエ

- 5 -

ローカプラーに適用することが暗示されているだけで、カラーペーパーの色再現性改良のためにこの種のカプラーをシアンカプラーに適用することは何等暗示されていない。

(発明が解決しようとする課題)

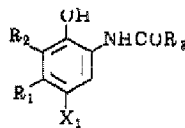
本発明は主に未だ色相の改良が不十分なシアン色像を改良し、色相の良いピラゾロアゾール系マゼンタカプラーのアゾメチンマゼンタ色像と組み合わせ、色再現性のよいカラー写真を提供することを目的に行なわれたものである。

(課題を解決するための手段)

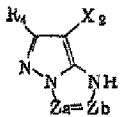
本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討を行なつた結果、シアンカプラーのアゾメチン色素の不要な副吸収の波長域に蛍光を発する化合物(蛍光増白剤)をイメージワイズに放出するシアンカプラー(略称FBRシアンカプラー、Fluorescent brightening agent-releasing cyan coupler)がシアン色像の改良に有効であり、かつ、ピラゾロアゾール系マゼンタカプラーと組み合わせることによつて極め

- 6 -

てよい色再現性のカラー写真を得ることが可能であることを見出し本発明を成すに至つた。即ち、それぞれ感色性の異なる少なくとも三種の感光性ハロゲン化銀乳剤層を反射支持体上に有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくともノズの下記一般式〔I〕で表わされる耐拡散性シアノカブラー、および少なくともノズの下記一般式〔II〕で表わされる耐拡散性マゼンタカブラーが、お互いに異なつた感色性の感光層中に含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料によつて目的は達成された。



一般式〔I〕



一般式〔II〕

(但し、式中、 R_1 はアシルアミノ基、アルキル基を表わし、 R_2 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基を表

- 7 -

わし、 R_3 はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を表わす。 R_4 は水素原子又は置換基を表わし、 Za および Zb は $=C-$ 又は $=N-$ である。 R_5 は R_4 と同様である。
 X_1 はカブラーが現像主薬の酸化体とカップリングする位置に置換し、カップリングして離脱することによつて蛍光を発する化合物になりうる基を表わす。
 X_2 は水素原子又はカップリング離脱基を表わす。)

以下に本発明を詳細に説明する。まず一般式〔I〕について説明する。
 R_1 はアシルアミノ基および脂肪族基を表わす。アシルアミノ基として好ましくは置換、無置換のアルカノイルアミノ基およびベンゾイルアミノ基であり、特に好ましくは置換アリールオキシ置換アルカノイルアミノ基である。脂肪族基としては好ましくは炭素数1〜3の直鎖、分岐鎖のアル

キル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基であるが、好ましくは置換基を有するメチル基である。この場合に許容される置換基としては脂肪族基(例えば、メチル、エチル、シクロペンチル)、芳香族基(例えば、フェニル、ナフチル)、複素環基(例えば、2-ピリジル、2-イミダゾリル、2-フリル、6-キノリル)、脂肪族オキシ基(例えば、メトキシ、2-メトキシエトキシ、2-プロペニルオキシ)、芳香族オキシ基(例えば、2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ、4-シアノフェノキシ、2-クロロフェノキシ)、アシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル)、エステル基(例えば、ブトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、アセトキシ、ベンゾイルオキシ、ブトキシスルホニル、トルエンスルホニルオキシ)、アミド基(例えば、アセチルアミノ、メタンスルホンアミド、エチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、ブチルスルファモイル)、イミド基(例えば、サクシニイミド、ヒダントイニル)、ウレイド基

(例えばフェニルウレイド、ジメチルウレイド)、脂肪族もしくは芳香族スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、フェニルスルホニル)、脂肪族もしくは芳香族チオ基(例えば、フェニルチオ、エチルチオ)、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基、スルホン基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)があり、2つ以上の置換基があるときは同じでも異つていてもよい。前記の置換基を有するメチル基のうち、なかでも好ましいのは炭素数1〜4の無置換アルキル基であり、特にメチル基とエチル基が好ましい。

R_2 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基を表わす。好ましくは R_1 がアルキル基の場合は水素原子、ハロゲン原子であり、塩素原子およびフッ素原子が特に好ましい。 R_1 がアシルアミノ基の場合で R_1 と R_2 で環を形成してない場合は R_2 は好ましくは水素原子である。

R_3 はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、

- 10 -

アリールアミノ基、ヘテロ環アミノを表わし、これらは X_1 で述べた許容される置換基を有してよい。好ましくは置換アリールオキシ置換のアルキル基、およびハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アシル基、カルバモイル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホニル基、スルファミド基、オキシカルボニル基、シアノ基で置換されたアリール基又はアリールアミノ基である。

X_1 はカプラーが現像薬の酸化体とカッピングする位置に置換し、カッピングして離脱することによって蛍光を発する化合物になりうる基であるが、放出された X_1^{\ominus} 又はプロトン化した HX_1 が蛍光を発する場合と更に X_1^{\ominus} 又は HX_1 が分解して X_1^{\ominus} 、又は HX_1 に変化して蛍光を発する場合がある。この場合 X_1 は $\sim L \rightarrow \overline{n} X_1^{\ominus}$ (n は0または正数)と表わすことができ、 $\sim L \rightarrow \overline{n}$ は離脱後現像条件下ですみやかに分解し X_1^{\ominus} を放出する連結基を表わす。連結基を介しない $n=0$ の場合は X_1 と X_1^{\ominus} は同様の化合物を表わす。

- / / -

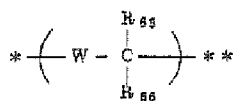
性、すなわち離脱速度も十分に速くなるように分子設計して連結しなければならぬ。その為どのように連結するかは使用する蛍光増白剤およびカプラー構造によって異なり一概には言えない。

連結基 $\sim L \rightarrow$ としては次のようなものがある。

(1) ヘミアセタールの開裂反応を利用する基。

例えば米国特許第4,194,396号、特開昭60-249148号および同60-249149号に記載があり下記一般式で表わされる基である。ここに*印は一般式(1)においてカプラー側に結合する位置を表わし、**印は一般式(1)において X_1 側に結合する位置を表わす。

一般式(T-1)



式中、Wは酸素原子、イオウ原子または $\sim N -$

基を表わし、 R_{65} および R_{66} は水素原子または置換基を表わし、 R_{67} は置換基を表わし、 t は1ま

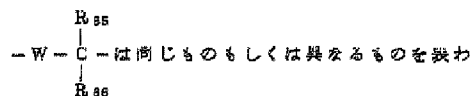
- / 3 -

以下 X_1 を X_1^{\ominus} と $\sim L \rightarrow$ にわけて説明する。

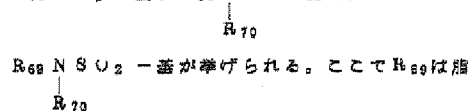
X_1^{\ominus} は X_1^{\ominus} 又は HX_1 およびこれらの二次生成物(すなわち離脱しただけでは蛍光を発しないが、分子内又は分子間の反応によって初めて蛍光を発する場合をさす)が蛍光増白剤となりうる化合物から誘導された基であり、本発明の目的に用いられ、最終的に生成する蛍光増白剤としてはVenkataraman編「ザ・ケミストリー・オブ・スインセティック・ダイズ」(The Chemistry of Synthetic Dyes)第5巻、536頁(1977, Academic Press)に記載されているものがある。詳しくはステルベン系、クマリン系、カルボステリル系、ベンゾフラン系、ベンゾチオフェン系、2-ピラゾリン系、ナフトールイミド系、ベンゾキノリン系、サリチル酸系、およびキサントン系、アクリジン系などの蛍光増白剤である。これらの適当な位置でカプラーに直接又は連結基を介して結合するわけであるが、カプラーに連結している状態では蛍光がないか、または非常に弱くなければならない。また、カッピング性

- / 2 -

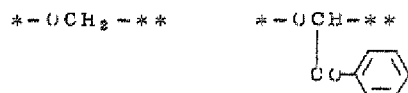
たは2を表わす。 t が2のとき、2つの



す。 R_{65} および R_{66} が置換基を表わすとき、および R_{67} の代表的な例は各々 R_{65} 基、 R_{66} C U - 基、 R_{65} S U₂ - 基、 R_{65} N C U - 基または

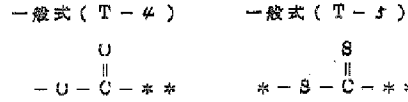


脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わし、 R_{70} は水素原子または R_{65} と同族である。 R_{65} 、 R_{66} および R_{67} の各々は2個基を表わし、連結し、環状構造を形成する場合も包含される。一般式(T-1)で表わされる基の具体例としては以下のよう基が挙げられる。



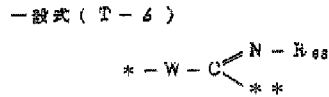
- / 4 -

記載のある連結基であり以下の基が挙げられる。
 式中*印および**印は一般式(T - /)につい
 て説明したのと同じ意味である。

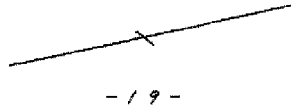


(5) イミノケタールの開裂反応を利用する基。

例えば米國海群第4, 546, 073号に記載のある遊離基であり、以下の一般式で表わされる基である。

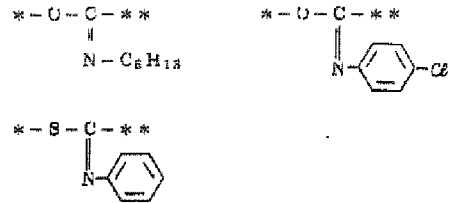


式中、*印、**印およびWは一般式（T-1）において説明したのと同じ意味であり、R₅₈はR₅₇と同じ意味を要す。一般式（T-6）で表わされる薬の具体例としては以下の薬が挙げられる。



これらの一般式に於ける R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 、および R_{54} は水素原子又は置換基を表わす。

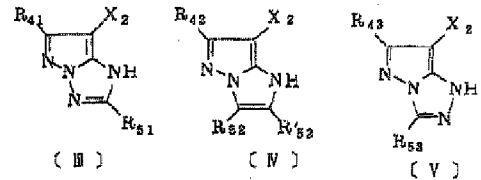
置換基として詳しくはハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、等）、アルキル基（例えば、スルホンアミド置換アルキル基（スルホンアミドメチル基、ノースルホンアミドエチル基、2-スルホンアミドエチル基、ノーマチル-2-スルホンアミドエチル基、3-スルホンアミドプロピル基など）、アシルアミノ置換アルキル基（アシルアミノメチル基、ノースルアミノエチル基、2-アシルアミノエチル基、ノーマチル-2-アシルアミノエチル基、3-アシルアミノプロピル基など）、スルホンアミド置換フェニルアルキル基（p-スルホンアミドフェニルメチル基、p-スルホンアミドフェニルエチル基、ノ（p-スルホンアミドフェニル）エチル基、p-スルホンアミドフェニルプロピル基など）、アシルアミノ置換フェニルアルキル基（p-アシルアミノフェニルエチル基、p-アシルアミノフェニルエチル



これらのうち好ましくはカプラー母核に酸素原子で連結する基である。

次に一般式〔Ⅱ〕について説明する。

一般式〔Ⅱ〕で表わされるピラゾロアゾール系マゼンタカプラーのうち、好ましいのは下記一般式〔Ⅲ〕、〔Ⅳ〕および〔Ⅴ〕で表わされる。特に好ましいのは式〔Ⅲ〕の化合物である。



基、ノ（ ρ -アシルアミノフェニル）エチル基、 ρ -アシルアミノフェニルプロピル基など）、アルキルスルホニル置換アルキル基（ ω -ドデシルスルホニルエチル基、ノニチル- ω -ペンタデシルスルホニルエチル基、オクタデシルスルホニルプロピル基など）、フェニルスルホニル置換アルキル基（ ω -（ ω -ブチル- ω -1-オクチルフェニルスルホニル）プロピル基、 ω -（4-ドデシルオキシフェニルスルホニル）エチル基など）などの置換アルキル基およびメチル基、エチル基、イソプロピル基や1-ブチル基などの分岐アルキル基やシクロヘキシル基、ドデシル基などの無置換アルキル基）、アリール基（例えば、スルホンアミドフェニル基、アシルアミノフェニル基、アルコキシフェニル基、ハロゲン（例えば塩素、臭素）置換アリール基、アリールオキシフェニル基、置換アルキルフェニル基、スルホンアミドナフチル基、アシルアミノナフチル基などの置換アリール基、およびフェニル、ナフチル基などの無置換アリール基）、ヘテロ環基（例えば、 ω -フリル

基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、等)、シアノ基、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-ドデシルエトキシ基、2-メタンスルホニルエトキシ基、等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-1-ブチルフェノキシ基、0-アルコキシ基置換フェノキシ基等)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、 α -(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブチルアミド基、 γ -(3-1-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブチルアミド基、 α -(4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ)デカンアミド基、等)、アニリノ基(例えばフェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、2-クロロ-4-テトラデカンアミドアニリノ基、2-クロロ-4-ドデシルオキシカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基、2-クロロ-4-(α -(3-1-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド)ア

- 23 -

基、2-メチルオキシ-4-1-ブチルベンゼンスルホンアミド基、等)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル基、N, N-ジブチルカルバモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル基、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル基、N-(3-(2, 4-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)プロピル)カルバモイル基、等)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル基、N, N-ジプロピルスルファモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル基、N, N-ジエチルスルファモイル基、等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシルカルボニル基、オクタデシルカルボニル基、等)を挙げる事ができ、これらのうち好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリール基およびアリ

- 24 -

ニリノ基、等)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド基、メチルウレイド基、N, N-ジブチルウレイド基、等)、スルファモイルアミノ基(例えば、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-メチル-N-ドデシルスルファモイルアミノ基、等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、オクチルチオ基、テトラデシルチオ基、2-フェノキシエチルチオ基、3-フェノキシプロピルチオ基、3-(4-1-ブチルフェノキシ)プロピルチオ基、等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、2-ブトキシ-5-1-オクチルフェニルチオ基、3-ペンタデシルフェニルチオ基、3-カルボキシフェニルチオ基、4-テトラデカンアミドフェニルチオ基、等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキシカルボニルアミノ基、等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基、オクタデカンスルホンアミド

- 24 -

ールオキシ基である。

Xは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボキシ基、または酸素原子で連結する基(例えば、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、2, 4-ジクロロベンゾイルオキシ基、エトキシオキサロイルオキシ基、ビルビニルオキシ基、シナモイルオキシ基、フェノキシ基、4-シアノフェノキシ基、4-メタンスルホンアミドフェノキシ基、4-メタンスルホニルフェノキシ基、 α -ナフトキシ基、3-ペンタデシルフェノキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、エトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、2-フェネチルオキシ基、2-フェノキシエトキシ基、5-フェニルテトラゾリルオキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基、等)、窒素原子で連結する基(例えば、ベンゼンスルホンアミド基、N-エチルトルエンスルホンアミド基、ペプタフルオロブタンアミド基、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンズアミド基、オクタンスルホン

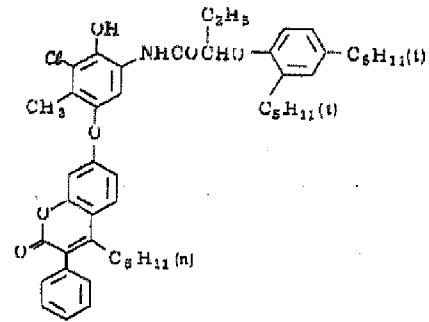
- 24 -

アミド基、p-シアノフェニルウレイド基、N、N-ジエチルスルファモイルアミノ基、ノビペリジル基、5,5-ジメチル-2,4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル基、ノベンジル-エトキシ-3-ヒダントイニル基、2N-1,1-ジオキソ-3(2H)-オキソ-1,2-ベンゾイソチアゾリル基、2-オキソ-1,2-ジヒドロ-ノビリジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、3,5-ジエチル-1,2,4-トリアゾール-ノ-イル、5-または6-ブロモ-ベンゾ-1,2,4-トリアゾール-ノ-イル、5-メチル-1,2,3,4-テトラゾール-ノ-イル基、ベンズイミダゾリル基、等)、イオウ原子で連結する基(例えば、フェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、2-メトキシ-5-ト-オクタチルフェニルチオ基、2-アシルアミノフェニルチオ基、4-メタンスルホニルフェニルチオ基、4-オクタンスルホニアミドフェニルチオ基、ベンジルチオ基、2-シアノエチルチオ基、ノ-エトキシカルボニルトリデシルチオ基、5-フェニル-2,3,

4,5-テトラゾリルチオ基、2-ベンゾチアゾリル基、等)を表わす。好ましくはハロゲン原子、アリールオキシ基、アリールチオ基である。

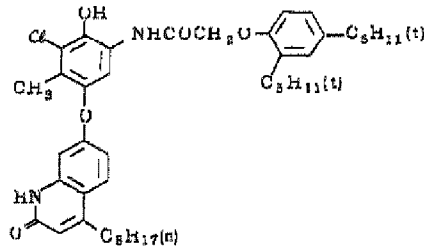
次に一般式〔I〕で表わされる本発明のカプラ-の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

(C-1)

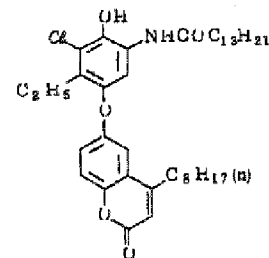


- 28 -

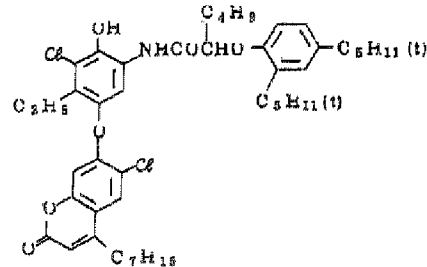
(C-2)



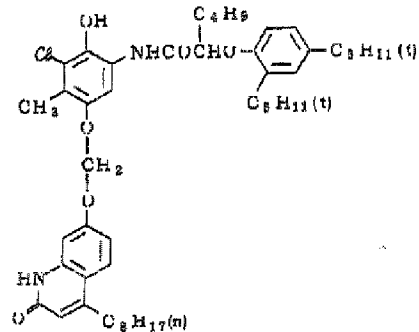
(C-4)



(C-3)



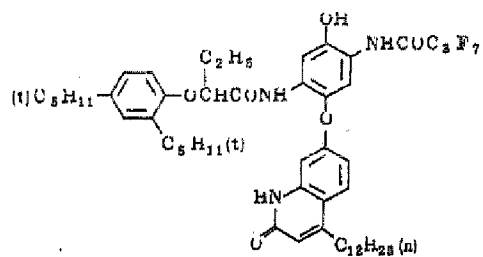
(C-5)



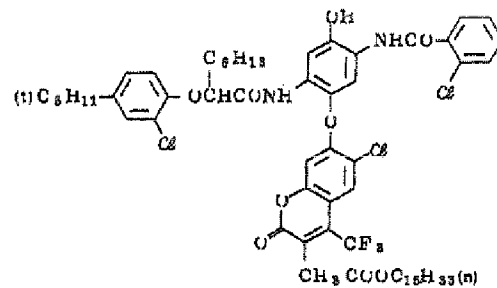
- 29 -

- 30 -

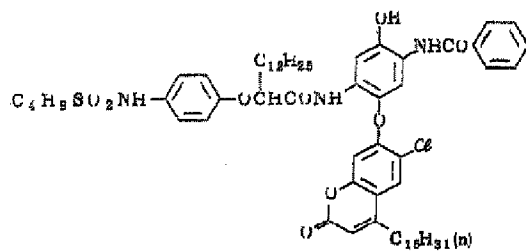
(C-6)



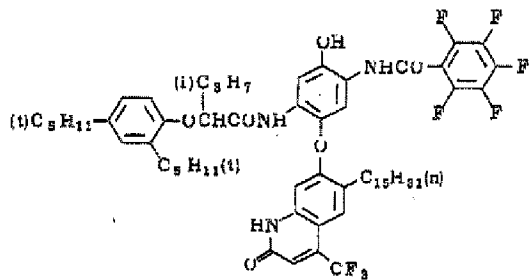
(C-8)



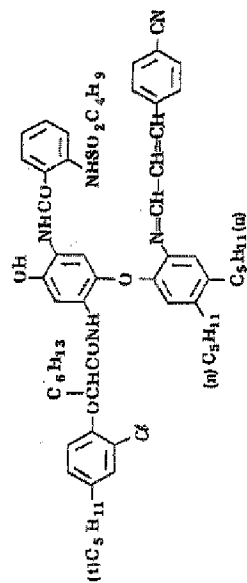
(C-7)



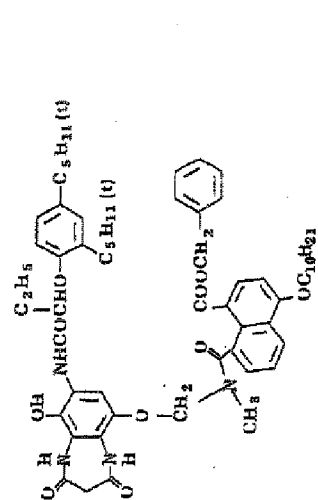
(C-9)



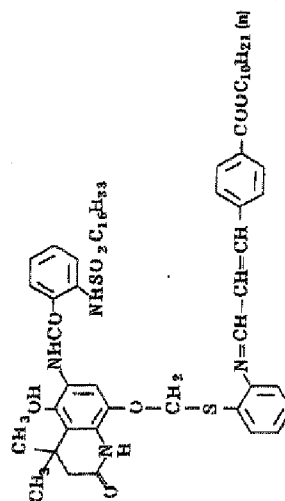
(C - / 0)



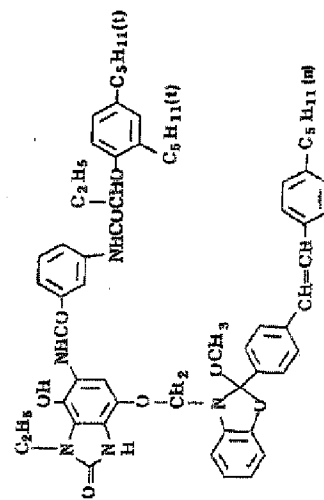
(C - / 2)



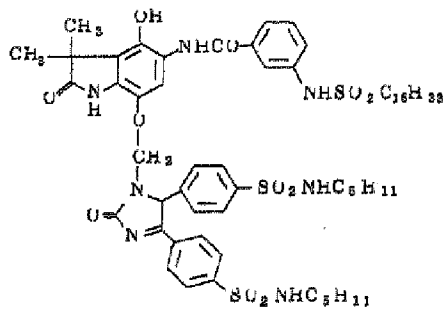
(C - / 1)



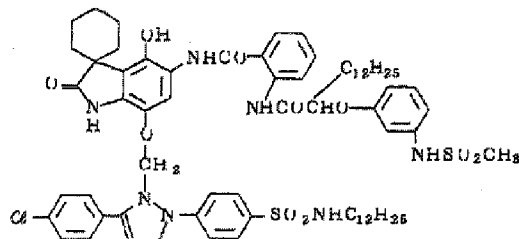
(C - / 3)



(C-14)

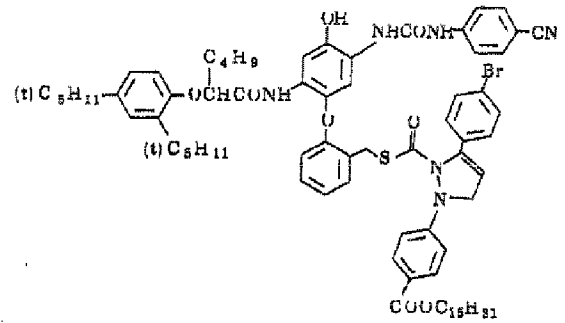


(C-15)

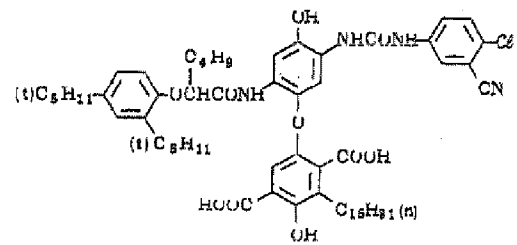


- 34 -

(C-16)

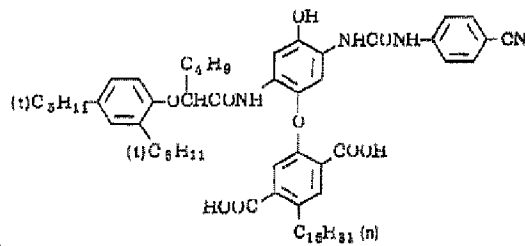


(C-17)

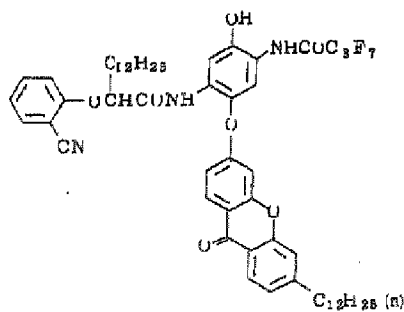


- 35 -

(C-18)



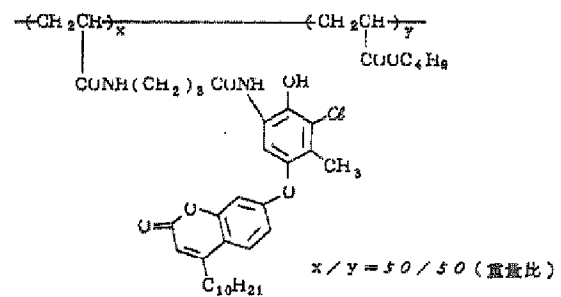
(C-19)



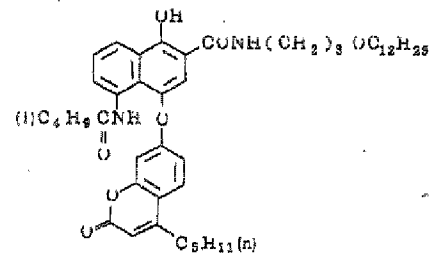
- 36 -

(C-20)

以下の x, y の比はいずれも重量比を表わす。

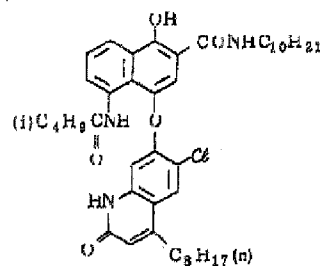


(C-21)



- 37 -

(C - 2.2)

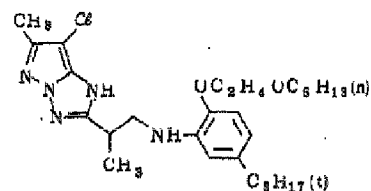


これらのカブラーは前掲米国特許 4, 774, 181 号の記載と通常のシアソカブラーの合成法に従つて容易に合成できる。

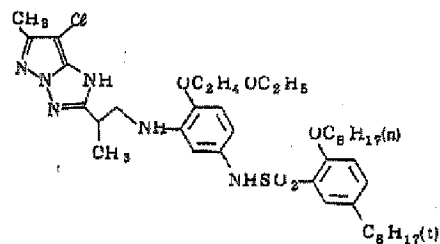
次に一般式〔Ⅱ〕で表わされる本発明のカプラーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

— 22 —

(M - 1)

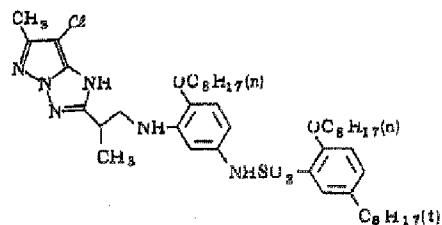


(M - 2)

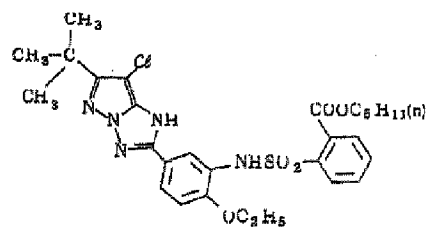


1301

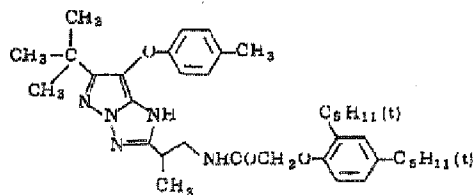
(M - 3)



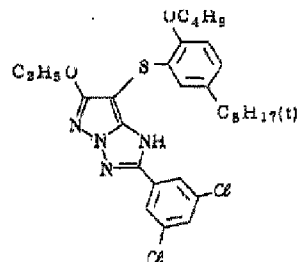
(M - 5)



(M - 44)



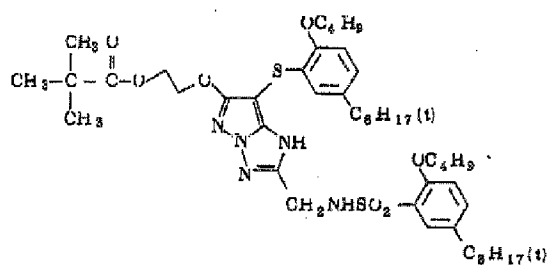
(M - 6)



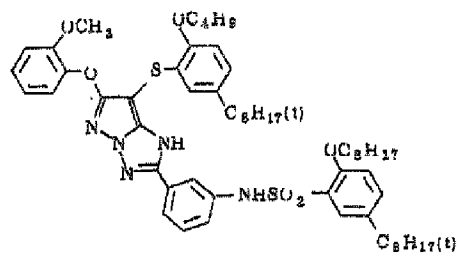
- 40 -

— 44 —

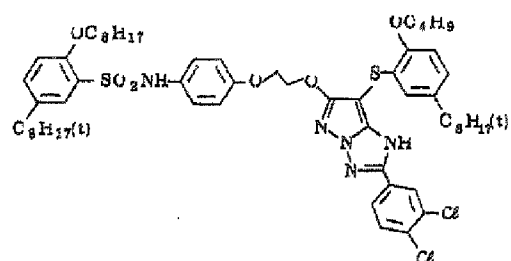
(M - 7)



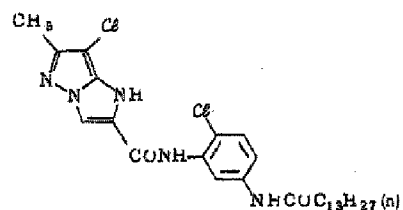
(M - 8)



(M - 9)



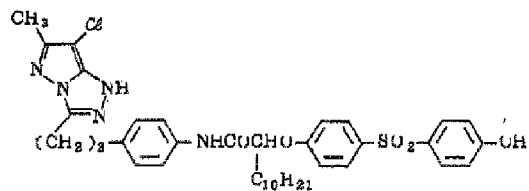
(M - 10)



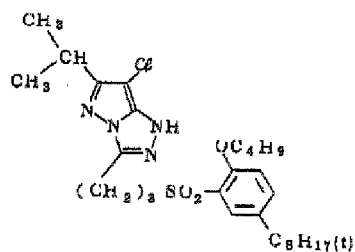
- 42 -

- 43 -

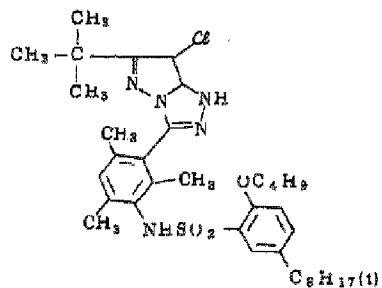
(M - 11)



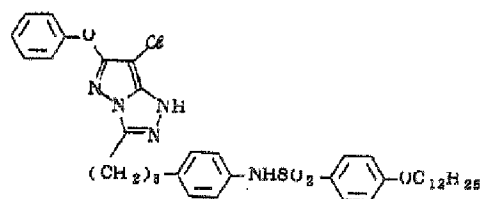
(M - 12)



(M - 13)



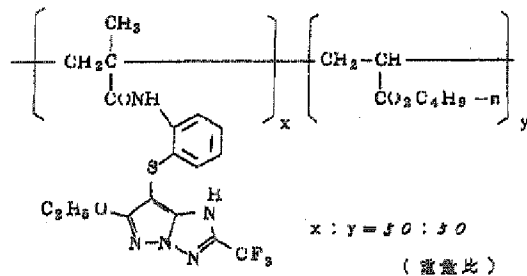
(M - 14)



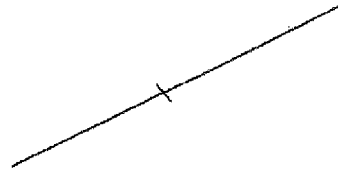
- 44 -

- 45 -

(M-15)



一般式〔Ⅰ〕や〔Ⅱ〕のカプラーは、それぞれハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-3} \sim 1$ モルの範囲で使用するのが好ましい。



- 46 -

0モル%未満の臭化銀局在相を有することが好ましい。このような臭化銀局在相の配置は目的に応じて自由にとり得り、ハロゲン化銀粒子内部であっても、表面または亜表面であっても良く、内部と表面または亜表面に分割されていても良い。また局在相は内部あるいは表面において、ハロゲン化銀粒子をとり囲むような層状構造をなしても、あるいは不連続に孤立した構造を有していても良い。臭化銀局在相の配置の好ましい一つの実例としては、ハロゲン化銀粒子表面（なかでも粒子の角）に臭化銀含有率において少なくとも10モル%、更に好ましくは20モル%を超える局在相が局所的にエピタキシャル成長したものである。

該局在相の臭化銀含有率は20モル%を超えるのが好ましいが、臭化銀含有率が高すぎると感光材料に圧力が加えられた場合に減感を引き起こしたり、結晶性の組成の変動によって感度、階調が大きく変化してしまう等の写真感光材料にとって好ましくない特性が付与されてしまう場合がある。該局在相の臭化銀含有率はこれらの点を考慮にい

本発明のカラー感光材料は、支持体上に有感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層および赤感性ハロゲン化銀乳剤層がこの順に或いはこれらの任意の配列で塗設されているのが好ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀、塩（沃）臭化銀や沃臭化銀を挙げることができ、なかでも塩化銀や塩（沃）臭化銀が好ましい。更には一つの乳剤層中のハロゲン化銀粒子のハロゲン組成は、ハロゲン化銀粒子を構成する全ハロゲン化銀の90モル%以上が塩化銀であり、実質的にヨウ化銀を含まない塩臭化銀から成ることが好ましい。ここで実質的にヨウ化銀を含まないとは、ヨウ化銀含有率が1.0モル%以下のことである。ハロゲン化銀粒子の特に好ましいハロゲン組成は、ハロゲン化銀粒子を構成する全ハロゲン化銀の95モル%以上が塩化銀である、実質的にヨウ化銀を含まない塩臭化銀である。

更に本発明に係わるハロゲン化銀粒子は、臭化銀含有率において少なくとも10モル%を超え7

47

れて、20～80モル%の範囲が好ましく、30～50モル%の範囲が最も好ましい。該局在相を構成するその他のハロゲン化銀は塩化銀が好ましい。該局在相の臭化銀含有率は、X線回折法（例えば、「日本化学会編、新実験化学講座6、構造解析」丸善、に記載されている）あるいはXPS法（例えば、「表面分析、-IMA、オーグ電子・光電子分光の応用-」講談社、に記載されている）等を用いて分析することができる。該局在相は、本発明のハロゲン化銀粒子を構成する全重量の0.1～20%の銀から構成されることが好ましく、0.5～7%の銀から構成されることが更に好ましい。

このような臭化銀局在相とその他の相との界面は、明瞭な相境界を有していても良いし、ハロゲン組成が徐々に変化する短い移行領域を有していてもよい。臭化銀局在相の位置を確認するには、電子顕微鏡による観察や欧州特許公開273430A2号に記載の方法によって知ることができる。

このような臭化銀局在相を形成するためには、様々な方法を用いることができる。例えば、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を片側混合あるいは同時混合法で反応させて局在相を形成することができる。更に、既に形成されているハロゲン化銀をより溶解度積の小さなハロゲン化銀に変換する過程を含む、所謂コンバージョン法を用いても局在相を形成することができる。或いは臭化銀微粒子を添加し臭化銀粒子の表面に再結晶化させる事によっても局在相を形成できる。

これらの製法については、例えば前述の欧州特許出願 2 7 3 4 3 0 A 2 号明細書に記載されている。

本発明のハロゲン化銀粒子の局在相またはその基質に、銀イオンと異なる金属イオン（例えば周期表第Ⅳ族金属イオン、第Ⅱ族遷移金属イオン、銅イオン、タリウムイオン）または、その錯イオンを含有させることが、本発明の効果をいっそう向上させる点で好ましい。

主として局在相にはイリジウムイオン、ロジウ

ムイオン、鉄イオンなど、また主として基質にはオスミウム、イリジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、パラジウム、コバルト、ニッケル、鉄などから選ばれた金属イオンまたはその錯イオンを組合せて用いることができる。また局在相と基質とで金属イオンの種類と濃度をかえて用いることができる。

金属イオンを、ハロゲン化銀粒子の局在相および/または、その他の粒子部分（基質）に含有せしめるには、該金属イオンを粒子形成前、粒子形成中、または物理製成中の製液に添加すればよい。例えば金属イオンをゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、またはその他の水溶液中に添加してハロゲン化銀粒子を形成することができる。

或いは予め金属イオンをハロゲン化銀微粒子中に含有せしめ、これを所望のハロゲン化銀乳剤に添加し、更に該微粒子ハロゲン化銀を溶解させて金属イオンを導入することもできる。この方法は特にハロゲン化銀粒子表面にある臭化銀局在相に

50

金属イオンを導入するのに効果的である。金属イオンをハロゲン化銀粒子のどの部所に存在させるかによって、添加方法を適宜変えることができる。特に該局在相は、前記のハロゲン化銀粒子調製時に添加する全イリジウムの少なくとも 50% とともに沈積させるのが好ましい。

ここで、該局在相をイリジウムイオンと共に沈積させるとは、局在相を形成するための銀および/またはハロゲンの供給と同時に、供給の直前、または供給の直後にイリジウム化合物を供給することをいう。

本発明に係わるハロゲン化銀粒子は、外表面に(100)面をもつものであっても(111)面をもつものであっても、或いはその両方の面をもつものであっても、更にはより高次の面を含むものであっても好ましく用いられる。

本発明に使用されるハロゲン化銀粒子の形は、立方体、十四面体、八面体のような規則的(regular)な結晶形を有するもの、また球状、板状などのような変則的(irregular)な結晶形をも

51

つもの、あるいはこれらの結晶形の複合形を持つものがある。また種々の結晶形の粒子の混合からなるものであっても使用することができるが、なかでも前記の規則的な結晶形をもつ粒子を 50% 以上、好ましくは 70% 以上、より好ましくは 80% 以上含むのがよい。本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤は、平均アスペクト比（長さ/厚みの比）が 5 以上、特に好ましくは 8 以上の平板粒子が、粒子の全投影面積の 50% 以上を占めるような乳剤であっても良い。

本発明に係わるハロゲン化銀粒子の大きさは、通常用いられる範囲内であれば良いが、平均粒径 0.1 μm ~ 1.5 μm である場合が好ましい。粒径分布は多分散であっても単分散であっても良いが、単分散であるほうが好ましい。単分散の程度を表す粒子サイズ分布は、統計学上の変動係数（投影面積を円近似した場合の標準偏差 S の直径 d で除した値 S/d ）が 20% 以下が好ましく、15% 以下が更に好ましい。

またこのような、平板粒子乳剤および単分散乳

剤を2種以上混合しても良い。乳剤が混合される場合、その少なくとも一種が前記の変動係数をもつことが好ましく、混合乳剤の変動係数が前記の値の範囲を備えることがより好ましい。

本発明に使用される、ハロゲン化銀粒子の局在相以外の、いわゆる基質部は内部と表面とが異なる相をもっている、均一な相からなっている、あるいは、

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感されたものが使用される。

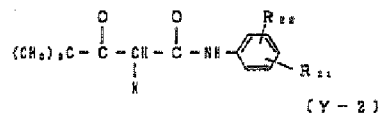
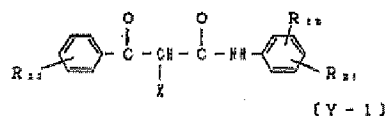
化学増感のために使用される化学増感剤については、特開昭63-215272号公報明細書の第18頁右下部〜第22頁右上部に記載のものが、また分光増感剤については、同公報第22頁右上部〜第38頁に記載のものが好ましく用いられる。

更に本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤の製造中や保存中に用いられるカブリ防止剤あるいは安定剤としては、同公報第39頁〜第72頁右上部に記載のものが好ましく用いられる。

カラー感光材料には芳香族アミン系発色現像剤の酸化物とカップリングしてそれぞれイエロー、マゼンタ、シアンの発色するイエローカブラー、マゼンタカブラー及びシアノカブラーが通常用いられる。

本発明に用いられるイエローカブラーのうち、ベンゾイルアセトアニリドやビバロイルアセトアニリド等のアシルアセトアミド誘導体が好ましい。

なかでも、イエローカブラーとしては次の一般式(Y-1)および(Y-2)で表わされるものが好適である。



54

式中、Xは水素原子又はカップリング能基を表わす。R₁₁は総炭素数8〜32の耐塩基性を表わし、R₁₂は水素原子、1またはそれ以上のハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基または総炭素数8〜32の耐塩基性基を表わす。R₁₂は水素原子又は置換基を表わす。R₁₂が2以上ある場合、それらは同一でも異なっているもよい。

ビバロイルアセトアニリド型イエローカブラーの詳細については、米国特許4,622,287号明細書の第3欄15行〜第8欄39行や同4,623,616号明細書の第14欄50行〜第19欄41行に記載されている。

ベンゾイルアセトアニリド型イエローカブラーの詳細については、米国特許3,408,194号、同3,933,501号、同4,045,575号、同4,133,958号、同4,401,762号などに記載がある。

ビバロイルアセトアニリド型イエローカブラーの具体例としては、前述の米国特許4,622,

55

287号明細書の第37欄〜54欄に記載の化合物例(Y-1)〜(Y-39)を挙げる事ができ、なかでも(Y-1)、(Y-4)、(Y-6)、(Y-7)、(Y-15)、(Y-21)、(Y-22)、(Y-23)、(Y-26)、(Y-35)、(Y-36)、(Y-37)、(Y-38)、(Y-39)などが好ましい。

また前述の米国特許4,623,616号明細書の第19欄〜24欄の化合物例(Y-1)〜(Y-33)を挙げる事ができ、なかでも(Y-2)、(Y-7)、(Y-8)、(Y-12)、(Y-20)、(Y-21)、(Y-28)、(Y-29)などが好ましい。

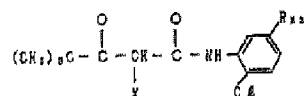
その他、好ましいものとしては、米国特許3,408,194号明細書の第6欄に記載の典型的具体例(34)、同3,933,501号明細書の第8欄に記載の化合物例(44)、同4,045,575号明細書の第7〜8欄に記載の化合物例(4)、同4,133,958号明細書の第5〜6欄に記載の化合物例(4)、同4,401,762号明細書

56

—340—

57

の第5欄に記載の化合物例1、および下記の化合物a)~h)を挙げることができる。



上記のカブラーの中でも窒素原子を離脱原子とするものが特に好ましい。

化合物	R ₁₂	X
a	CH_3 -COOCH ₂ COOCH ₂ H ₂₅	
b	C_6H_5 -COOCH ₂ COOCH ₂ H ₂₅	同上
c	$\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	
d	同上	
e	同上	
f	-NHCO ₂ C ₁₂ H ₂₅	
g	-NHCO ₂ C ₁₂ H ₂₅	
h	O -NHCOCH ₂ SO ₂ C ₁₂ H ₂₅ CH_3	

本発明のシアノカブラーは他のシアノカブラーと併用してもよく、併用のシアノカブラーとしては、フェノール系シアノカブラーとナフトール系シアノカブラーが最も出代表的である。

フェノール系シアノカブラーとしては、米国特許2,369,929号、同4,518,887号、同4,511,647号や同3,772,002号などに記載の、フェノール核の2位にアシルアミノ基をもち、かつ5位にアルキル基をもつもの（ポリマーカブラーも含む）があり、その代表的具体例としては、カナダ特許625,822号に記載の実施例2のカブラー、米国特許3,772,002号に記載の化合物(I)、同4,564,590号に記載の化合物(I-4)や(I-5)、特開昭61-39045号に記載の化合物(I)、(II)、(III)や(IV)、同62-70846号に記載の化合物(C-2)を挙げる事ができる。

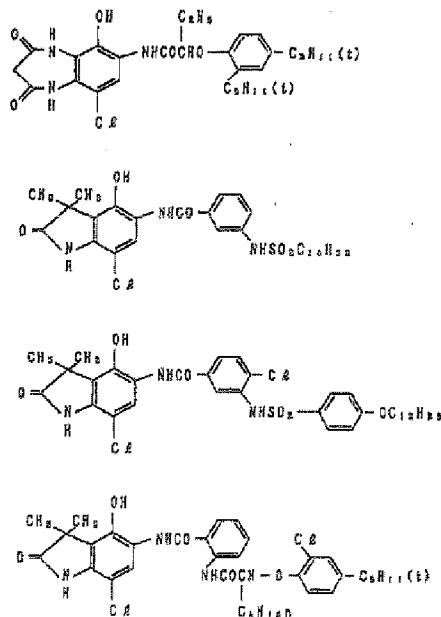
フェノール系シアノカブラーとしては、また米国特許2,772,162号、同2,885,826号、同4,334,011号、同4,500,653号や特開昭59-164555号に記載の

特開平 2-96133(18)

2,5-ジアシルアミノフェノール系カブラーがあり、その代表的具体例としては、米国特許2,895,826号に記載の化合物(V)、同4,557,998号に記載の化合物(III)、同4,565,777号に記載の化合物(II)や(III)、同4,124,396号に記載の化合物(III)、同4,613,564号に記載の化合物(I-19)等を挙げる事ができる。

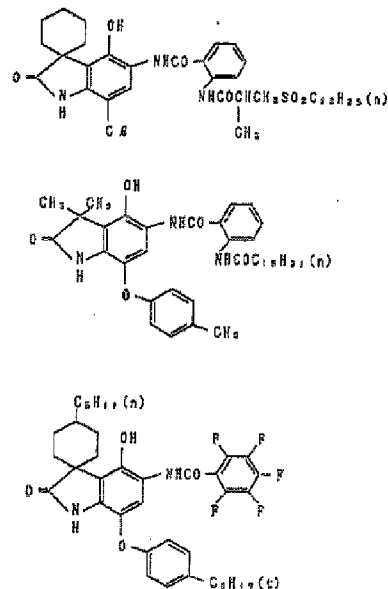
フェノール系シアノカブラーとしては、また米国特許4,372,173号、同4,564,586号、同4,430,423号、特開昭61-390441号や特開昭61-100222号に記載の、含窒素複素環がフェノール核に結合したものがあり、その代表的具体例としては、米国特許4,327,173号に記載のカブラー(I)や(II)、同4,564,586号に記載の化合物(II)や(III)、同4,430,423号に記載の化合物(I)や(II)、及び下記化合物を挙げる事ができる。

60

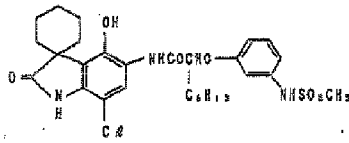


62

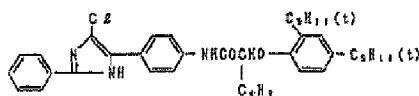
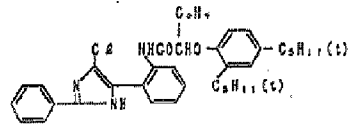
61



63



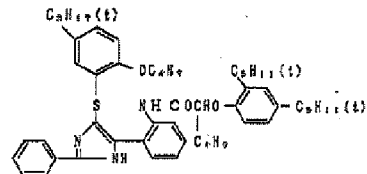
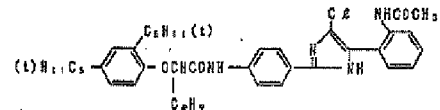
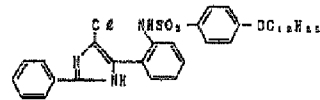
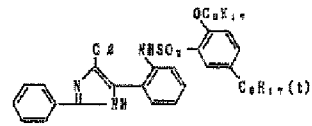
前記のタイプのシアンカブラーの他に、欧州特許出願公開EP 0, 249, 453 A 2に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカブラー等も使用できる。



64

フェノール系シアンカブラーとしては、その他米国特許4, 333, 999号、同4, 451, 559号、同4, 444, 872号、同4, 427, 767号、同4, 578, 813号、欧州特許(EP) 067, 889 B 1号などに記載のウレイド系カブラーがあり、その代表的具体例としては、米国特許4, 333, 999号に記載のカブラー(I)、同4, 451, 559号に記載のカブラー(II)、同4, 444, 872号に記載のカブラー(III)、同4, 427, 767号に記載のカブラー(IV)、同4, 609, 619号に記載のカブラー(V)や(24)、同4, 578, 813号に記載のカブラー(II)や(III)、欧州特許(EP) 067, 889 B 1号に記載のカブラー(45)や(50)、特開昭61-42558号に記載のカブラー(3)等を挙げる事ができる。

ナフトール系シアンカブラーとしては、そのナフトール核の2位にN-アルキル-N-アリールカルバモイル基をもつもの(例えば米国特許2, 313, 586号)、2位にアルキルカルバモイ



65

ル基をもつもの(例えば米国特許2, 474, 293号、同4, 282, 312号)、2位にアリールカルバモイル基をもつもの(例えば特公昭50-14523号)、5位にカルボンアミド又はスルホンアミド基をもつもの(例えば特開昭60-237448号、同61-145557号、同61-153840号)、やアリールオキシ離脱基をもつもの(例えば米国特許3, 476, 583号)、置換アルコキシ離脱基をもつもの(例えば米国特許4, 285, 199号)、グリコール酸離脱基をもつもの(例えば特公昭60-39217号)などがある。

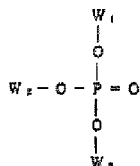
これらのカブラーは高沸点有機溶媒の少くとも一種と共存させて分散した乳剤層に含有させる事ができる。好ましくは次の式(A)ないし(B)で表わされる高沸点有機溶媒が用いられる。

66

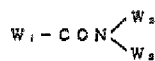
-343-

67

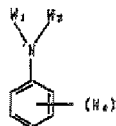
式(A)

式(B) $W_1-COO-W_2$

式(C)



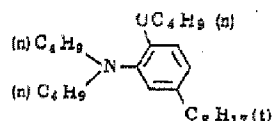
式(D)

式(E) W_1-O-W_2

(式中、 W_1 、 W_2 及び W_3 はそれぞれ置換もしくは無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はヘテロ環基を表わし、 W_4 は W_1 、 OW_1 または $S-W_1$ を表わし、 n は1ないし5の整数であり、 n が2以上の時は

W_4 は互いに同じでも異なつていてもよく、一般式(E)において、 W_1 と W_2 が縮合環を形成してもよい)。

これらの高沸点有機溶媒の詳細については、特開昭62-2/5272号公明細書の第137頁右下欄〜144頁右上欄に記載されている。本発明のカプラーに有効に用いられるその他のタイプの高沸点有機溶媒としては、N、N-ジアルキルアニリン誘導体を挙げることができる。なかでも該N、N-ジアルキルアニリン誘導体のオルト位にアルコキシ基が結合しているものが好ましい。具体的には例えば下記の化合物が挙げられる。



このタイプの高沸点有機溶媒は、処理のカラープリントの白地に経時によりマゼンタステインが発生するのを防止し、また現像によるカブリを防

68

止するのにも有用である。この使用量はカプラー当り10モル〜500モルが一般的であり、好ましくは、20モル〜300モルの範囲である。

また、これらのカプラーは前記の高沸点有機溶媒の存在下または不存在下でローダブルテフタスポリマー(例えば米国特許第4203716号)に含浸させて、または水不溶性且つ有機溶媒可溶性のポリマーに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させる事ができる。

好ましくは国際公開番号N188/00723号明細書の第12頁〜30頁に記載の単独重合体または共重合体を用いられ、時にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定化等の上で好ましい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよい。

本発明の感光材料には、種々の退色防止剤を一般式(Ⅱ)で表わされる化合物と併用して用いる

- 70 -

- 69 -

ことができる。即ち、シアノン、マゼンタ及び／又はイエロー画像用の有機退色防止剤としてはハイドロキノン類、6-ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシクマラン類、スピロクロマン類、p-アルコキシフェノール類、ビスフェノール類を中心としたヒンダードフェノール類、没食子酸誘導体、メチレンジオキシベンゼン類、アミノフェノール類、ヒンダードアミン類およびこれら各化合物のフェノール性水酸基をシリル化、アルキル化したエーテルもしくはエステル誘導体が代表例として挙げられる。また、(ビスサリチルアルドキシマト)ニツケル錯体および(ビス-N、N-ジアルキルジテオカルバマト)ニツケル錯体に代表される金属錯体なども使用できる。

有機退色防止剤の具体例は以下の特許の明細書に記載されている。

ハイドロキノン類は米国特許第2,360-, 270号、同第2,418, 613号、同第2,700, 453号、同第2,701, 197号、同第2,728, 659号、同第2,732, 30

- 71 -

0号、同第2、735、765号、同第3、982、944号、同第4、430、425号、英特許第1、363、921号、米特許第2、710、801号、同第2、816、028号などに、6-ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシタマラン類、スピロクロマン類は米特許第3、432、300号、同第3、573、050号、同第3、574、627号、同第3、698、909号、同第3、764、337号、特開昭52-152225号などに、スピロインダン類は米特許第4、360、587号に、p-アルコキシフェノール類は米特許第2、735、765号、英特許第2、066、975号、特開昭57-10539号、特公昭57-19765号などに、ヒンダードフェノール類は米特許第3、700、455号、特開昭52-72224号、米特許第4、228、235号、特公昭52-6623号などに、殺食子酸誘導体、メチレンジオキシベンゼン類、アミノフェノール類はそれぞれ米特許第3、457、079号、同第4、3-72-

が特に好ましい。

本発明においては、前述のカプラーと共に、特にピラゾロアゾールカプラーと共に、下記のような化合物を使用することが好ましい。

即ち、発色現像処理後に残存する芳香族アミン系現像主薬と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する化合物(F)および/または発色現像処理後に残存する芳香族アミン系現像主薬の酸化物と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する化合物(G)を同時または単独に用いることが、例えば処理後の保存における露中残存発色現像主薬をいしその酸化物とカプラーの反応による発色色素生成によるステイン発生その他の副作用を防止する上で好ましい。

化合物(F)として好ましいものは、p-アニリンとの二次反応速度定数k₂(80℃のトリオクテルホスフェート中)が1.02/mol・sec〜1×10⁻⁵2/mol・secの範囲で反応する化合物である。なお、二次反応速度定数は特開

32、886号、特公昭56-21144号などに、ヒンダードアミン類は米特許第3、336、135号、同第4、268、593号、英特許第1、32、889号、同第1、354、313号、同第1、410、846号、特公昭51-1420号、特開昭58-114036号、同59-53846号、同59-78344号などに、金属錯体は米特許第4、050、938号、同第4、241、155号、英特許第2、027、731(A)号などにそれぞれ記載されている。これらの化合物は、それぞれ対応するカラーカプラーに対し通常含まれし100重量部をカプラーと共乳化して感光層に添加することにより、目的を達成することができる。シアン色素像の熱および特に光による劣化を防止するためには、シアン色素層に隣接する両側の層に外観吸収剤を導入することがより効果的である。

上記の退色防止剤の中では、本発明の一般式(II)の防止剤と組合せて使用する退色防止剤としてスピロインダン類やヒンダードアミン類など

-73-

昭53-158545号に記載の方法で測定することができる。

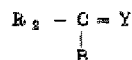
k₂がこの範囲より大きい場合、化合物自体が不安定となり、セラチンや水と反応して分解してしまうことがある。一方、k₂がこの範囲より小さければ残存する芳香族アミン系現像主薬と反応が遅く、結果として本発明の目的である残存する芳香族アミン系現像主薬の副作用を防止することができないことがある。

このような化合物(F)のより好ましいものは下記一般式(FI)または(FII)で表すことができる。

一般式(FI)



一般式(FII)



-74-

式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表す。 n は1または0を表す。 A は芳香族アミン系現像薬と反応し、化学結合を形成する基を表わし、 X は芳香族アミン系現像薬と反応して離脱する基を表わす。 B は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、またはスルホニル基を表し、 Y は芳香族アミン系現像薬が一般式 (F II) の化合物に対して付加するのを促進する基を表す。ここで R_1 と X 、 Y と R_2 または B とが互いに結合して環状構造となつてもよい。

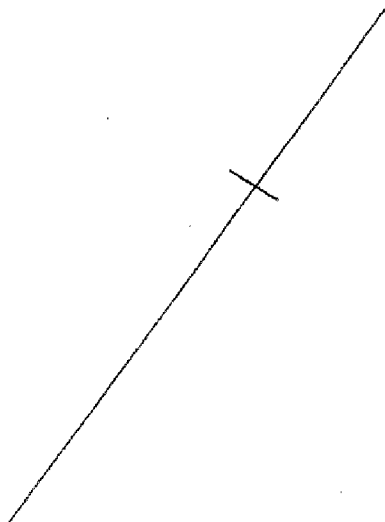
残存芳香族アミン系現像薬と化学結合する方式のうち、代表的なものは置換反応と付加反応である。

一般式 (Y I)、(F II) で表される化合物の具体例については、特開昭 63-158545号、同 62-283338号、特開昭 62-158342号、特開昭 63-18439号などの明細書に記載されているものが好ましい。

一方、発色現像処理後に残存する芳香族アミン

- 76 -

また前記の化合物 (G) および化合物 (F) との組合せの詳細については特開昭 63-18439号に記載されている。



- 78 -

系現像薬の酸化物と化学結合して、化学的に不活性かつ無色の化合物を生成する化合物 (G) のより好ましいものは下記一般式 (G I) で表わすことができる。

一般式 (G I)

$R - Z$

式中、 R は脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環基を表わす。 Z は求核性の基または感光材料中で分解して求核性の基を放出する基を表わす。一般式 (G I) で表わされる化合物は Z が Pearson の求核性 $^{\text{N}}\text{CH}_3\text{I}$ 値 (R. G. Pearson, et al., J. Am. Chem. Soc., 90, 319 (1968)) が5以上の基か、もしくはそれから誘導される基が好ましい。

一般式 (G I) で表わされる化合物の具体例については欧州公開特許第 255722号、特開昭 62-143048号、同 62-229145号、特開昭 63-18439号、同 63-136724号、同 62-214681号、同 62-158342号などに記載されているものが好ましい。

- 77 -

ば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物 (例えば米国特許 3, 533, 794号に記載のもの)、4-チアゾリドン化合物 (例えば米国特許 3, 314, 794号、同 3, 352, 681号に記載のもの)、ベンゾフェノン化合物 (例えば特開昭 45-2784号に記載のもの)、ケイヒ酸エステル化合物 (例えば米国特許 3, 705, 805号、同 3, 707, 375号に記載のもの)、ブタジエン化合物 (例えば米国特許 4, 045, 228号に記載のもの)、あるいは、ベンゾオキシドール化合物 (例えば米国特許 3, 700, 455号に記載のもの) を用いることができる。紫外線吸収性のカプラー (例えばオーナフトール系のシアノ色素形成カプラー) や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に集積されていてもよい。

本発明に用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、

79

オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアン染料、シアニン染料及びアゾ染料が含まれる。なかでもオキソノール染料、ヘミオキソノール染料及びメロシアン染料が有用である。

本発明の感光材料の乳剤層に用いることのできる結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイド単独あるいはゼラチンと共に用いることができる。

本発明においてゼラチンは石灰処理されたものでも、酸を使用して処理されたものでもどちらでもよい。ゼラチンの製法の詳細はアーサー・ヴェイス著、ザ・マクロモレキュラー・ケミストリー・オブ・ゼラチン、(アカデミック・プレス、1964年発行)に記載がある。

本発明に用いる支持体としては通常、写真感光材料に用いられているセルロースナイトレースフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィルムや反射型支持体を使用できる。本発明の

目的にとっては、反射支持体の使用がより好ましい。

本発明に使用する「反射支持体」とは、反射性を高めてハロゲン化銀乳剤層に形成された色着画像を鮮明にするものをいい、このような反射支持体には、支持体上に酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等の光反射物質を分散含有する疎水性樹脂を被覆したものや光反射性物質を分散含有する疎水性樹脂を支持体として用いたものが含まれる。例えば、バライタ紙、ポリエチレン被覆紙、ポリプロピレン系合成紙、反射層を併設した、或は反射性物質を併用する透明支持体、例えばガラス板、ポリエチレンテレフタレート、三酢酸セルロースあるいは硝酸セルロースなどのポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、塩化ビニル樹脂等があり、これらの支持体は使用目的によって適宜選択できる。

光反射性物質としては、界面活性剤の存在下に白色顔料を充分に混練するのがよく、また顔料粒

子の表面を2~4個のアルコールで処理したものをを用いるのが好ましい。

白色顔料微粒子の規定された単位面積当りの占有面積比率(%)は、最も代表的には観察された面積を、相接する $5\mu m \times 5\mu m$ の単位面積に区分し、その単位面積に投影される微粒子の占有面積比率(%) (R_i)を測定して求めることが出来る。占有面積比率(%)の変動係数は、 R_i の平均値(\bar{R})に対する R_i の標準偏差の比、 σ/\bar{R} によって求めることが出来る。対象とする単位面積の個数(n)は5以上が好しい。従って変動係数は、 σ/\bar{R} は

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{n-1}} \bigg/ \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n} \quad \text{によって}$$

求めることが出来る。

本発明において、顔料の微粒子の占有面積比率(%)の変動係数は0.15以下とくに0.12以下が好ましい。0.08以下の場合、実質上粒子の分散性は「均一である」ということができ

る。

本発明のカラー写真感光材料は、発色現像、漂白定着、水洗処理(または安定化処理)を施されるのが好ましい。漂白と定着は前記のような一併でなくて別個に行ってもよい。

連続処理する場合、現像液の補充量は省資源や低公害化などの見地から、少ない方が望ましい。

好ましいカラー現像液の補充量は、感光材料1㎡当り200ml以下である。さらに好ましくは120ml以下である。さらに好ましくは、100ml以下である。ただし、ここでいう補充量とは、いわゆるカラー現像補充液が補充される量を示しているもので、経時劣化や漏れ分を補正するための添加剤等の量は、補充量外である。なお、ここでいう添加剤とは例えば縮増を希釈するための水や経時劣化し易い保恒剤あるいはpHを上昇させるアルカリ剤等を示す。

本発明に適用される発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主剤を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主剤と

しては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、*p*-フェニレンジアミン系化合物が好ましく採用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N、N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)アニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはポートルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの化合物は目的に応じて2種以上併用することもできる。

発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、水酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、臭化物塩、硫化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩ヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタ

ノールアミン、カチコールスルホン酸類、トリエチレンジアミン(1, 4-ジアザビシクロ(2, 2)オクタン)類の如き各種還元剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カブラー、競争カブラー、ナトリウムボロンハイドライドのようなカブラセ剤、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミジノ酢酸、1-ヒドロキシエチルデナー-1、1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(ο-ヒドロキレフェニル酢酸)

84

及びそれらの鹽を代表例として上げることができる。

また反転処理を実施する場合は通常黑白現像を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、ハイドロキノンの如きヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黑白現像主薬を単独であるいは組合ねわせて用いることができる。

これらの発色現像液及び黑白現像液のpHは9~12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3ℓ以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500mg以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。また現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を

85

用いることにより補充量を低減することもできる。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時に進行されてもよいし(漂白定着処理)、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二種の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄(Ⅲ)、コバルト(Ⅲ)、クロム(VI)、銅(Ⅱ)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としてはフェリシアン化物；重クロム酸塩；鉄(Ⅲ)もしくはコバルト(Ⅲ)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエイン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩；過硫酸塩；

86

—348—

87

臭素酸塩；過マンガン酸塩；ニトロベンゼン類などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄（Ⅱ）錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄（Ⅱ）錯塩及び過硫酸塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄（Ⅱ）錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄（Ⅱ）錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常5.5～8であるが、処理の迅速化のために、さらに低いpHで処理することもできる。

漂白液、漂白定着液及びそれらの前液には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3,893,868号、西独特許第1,290,812号、同2,059,988号、特開昭53-32,736号、同53-57,881号、同53-37,416号、同53-72,623号、同53-95,630号、同53-95,631号、同53-10,423

88

特に米国特許第3,893,868号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-85,630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は基材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着すると共にこれらの漂白促進剤は特に有効である。

定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の炭化物塩等を用いることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウム塩が最も広範に使用できる。漂白定着液の保色剤としては、亜硫酸塩や亜硫酸酸塩あるいはカルボニル亜硫酸付加物が好ましい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、開張処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によ

2号、同53-124,424号、同53-141,623号、同53-28,426号、リサーチ・ディスクリージャー版17,128号（1978年7月）などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-149,129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公開昭45-8,506号、特開昭52-20,832号、同53-32,735号、米國特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1,127,715号、特開昭58-16,235号に記載の炭化物；西独特許第986,410号、同2,748,430号に記載のポリオキシエチレン化合物；特公開45-8836号に記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-42,434号、同49-59,644号、同53-94,927号、同54-35,727号、同55-26,506号、同58-163,940号記載の化合物；炭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、

89

って広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P.248-253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特開昭51-181,632号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-3,542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、塩口博幸「防菌防霉剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防菌技術」、日本防菌

防黴学会編「防黴防蝕事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。

本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4-9であり、好ましくは5-9である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15-45℃で20秒-10分、好ましくは25-40℃で30秒-5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8、543号、58-14、634号、60-220、345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリンと界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。この安定浴にも各種キレート剤や防黴剤を加えることもできる。

上記水洗及び/又は安定液の補充に伴うオーバ

ーフロー液は防蝕工程等の工程において再利用することもできる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬の各種プレカソーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,537号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクローザ-14,850号及び同15,159号記載のシッフ塩基型化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,718,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135,628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64,339号、同57-14,4547号、および同58-115,438号等記載されている。

本発明における各種処理液は10℃〜50℃において使用される。通常は33℃〜38℃の温度が適当であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆に低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。また、感光材料の耐光のため西独特許第2,226,770号または米国特許第3,674,499号に記載のコバルト錯体もしくは過酸化水素補力を用いた処理を行ってもよい。

本発明のハロゲン化銀等感光材料の優れた特性を遺憾なく発揮するには、実質的にベンジルアルコールを含まず、かつ0.002モル/l以下の臭素イオンを含む発色現像液にて2分30秒以下の現像時間で処理することが好ましい。

上に述べた「実質的にベンジルアルコールを含まず」とは、発色現像液1l当たり2ml以下を意味し、好ましくは0.5ml以下、最も好ましくは全く含まれない事を意味する。

次に実施例にもとづき本発明を詳しく説明する。
(実施例)

本発明の効果をスペクトル測定により評価するためには通常の測定装置ではできないため、次のようにして行なつた。

＜スペクトル測定法＞

反射スペクトルの測定に用いた装置(自作)を図1に示した。この装置について以下説明を行なう。

光源には、紫外から可視光を連続光として出すキセノンランプ(ワツオ製150W)を使用し、測定の妨害となる赤外線は、熱線吸収フィルター(保谷ガラス製HA-10型)を2枚用いてカットした。

光源からの白色光は、石英線光ファイバーにより試料面に導かれ、試料面に対し、45°の角度で入射される。試料からの拡散反射ならびにまたは、正反射を含む反射光(受光角度は0°から45°の間で可変)を、もう1本の石英ファイバーで受けてこれを分光器(ジヨバニボン製ポリグ

ロメータ、焦点距離200mm)により分光する。分光した光はフォトダイオードアレイユニットを用いたマルチチャンネル検出器(浜松フォトニクス製、1024チャンネル)で200nmから800nmの範囲を同時に測光する。

マルチチャンネル検出器からの出力は、データ処理システムに送られ、13ビットのアナログ-デジタル変換を行なった後に、16ビットマイクロコンピュータ(日本電気製PC-7801型)の主記憶にストアされ、種々のデータ変換を行ないスペクトルを得る。

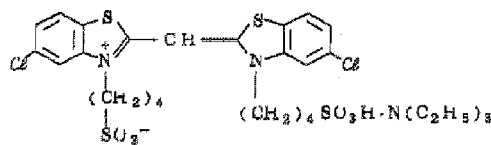
本測定装置は、シングルビーム光学系を採用しているため、スペクトル測定に際しては、まず未発色のペーパー(ブランク、支持台は、WP紙)を測定し、この信号出力を I_0 、 λ_i として記憶する。次に発色させたペーパーを測定し、この試料からの信号出力を I 、 λ_i とする。スペクトルへの変換は

$$\text{吸光度 } \lambda_i = -\log_{10} \frac{I \lambda_i}{I_0 \lambda_i}$$

- 96 -

臭化銀乳剤(臭化銀80.0モル%, 立方体、平均粒子サイズ0.85 μ 、変動係数0.08のもの)と、臭化銀80.0モル%, 立方体、平均粒子サイズ0.62 μ 、変動係数0.07のものを1:3の割合(A:Bモル比)で混合)を硫黄増感したもの(下記に示す青感性増感色素を銀/モル当たり 5.0×10^{-4} モル加えたものを調製した。前記の乳化分散物とこの乳剤とを混合溶解し、以下に示す組成となるように第一層塗布液を調製した。第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3, 5-ジクロロ-5-トリアジンナトリウム塩を用いた。

各層の分光増感色素として下記のものを用いた。
青感性乳剤層



- 98 -

ここで λ_i は $\lambda_i = 200 \sim 800 \text{ nm}$ の各波長での値をとるものとする。

の式を用いて行なつた。

これらの一連の操作とデータ処理により、イメージワイズに蛍光性物質を放出して形成された色像のスペクトル測定を精度良く行なうことができる。

(実施例1)

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に以下に示す層構成の多層カラー印刷紙を作製し比較試料Aとた。塗布液は下記のようにして調製した。

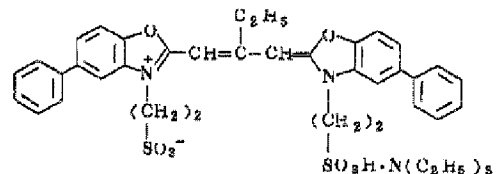
第一層塗布液調製

イエローカブラー(BXY)/9、/8および色像安定剤(Cp4-)/4、/4および(Cpd-7)/1、/8に酢酸エチル27.20および溶媒(Solvent-3)と(Solvent-6)各4、/8を加えて溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム80を含む10%ゼラチン水溶液/850に乳化分散させた。一方塩

- 97 -

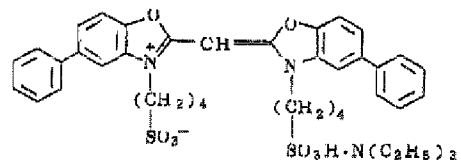
(ハロゲン化銀/モル当たり 5.0×10^{-4} モル)

青感性乳剤層



(ハロゲン化銀/モル当たり 4.0×10^{-4} モル)

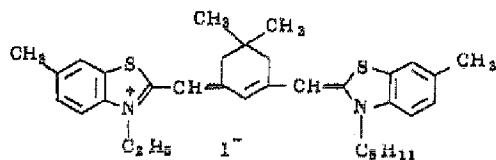
および



(ハロゲン化銀/モル当たり 7.0×10^{-5} モル)

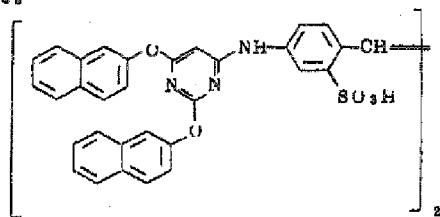
- 99 -

赤感性乳剤層

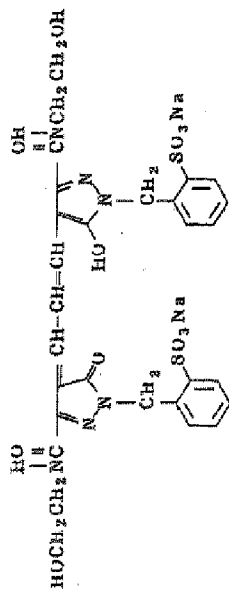


(ハロゲン化銀ノモル当たり 0.9×10^{-4} モル)

赤感性乳剤層に対しては、下記の化合物をハロゲン化銀ノモル当たり 2.6×10^{-3} モル添加した。



- 100 -



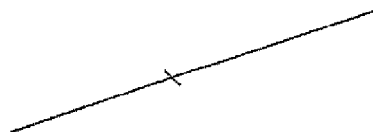
キリ

- 102 -

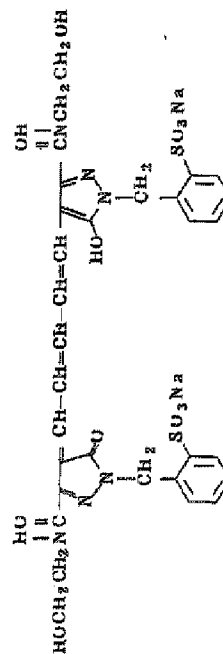
また青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀ノモル当たり 4.0×10^{-6} モル、 3.0×10^{-6} モル、 1.0×10^{-6} モル、また2-メチル-5-1-オクタールヒドロキノンそれぞれハロゲン化銀ノモル当たり 8×10^{-3} モル、 2×10^{-2} モル、 2×10^{-2} モル添加した。

また青感性乳剤層、緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンをそれぞれハロゲン化銀ノモル当たり 1.2×10^{-2} モル、 1.1×10^{-2} モル添加した。

イラジエーション防止のために乳剤層に下記の染料を添加した。



- 101 -



- 103 -

(層構成)

以下に各層の組成を示す。数字は重量(%)を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算重量を表す。

支持体

ポリエチレンラミネート紙

(第一層側のポリエチレンに白色顔料(TiO₂)と青味染料(群青)を含む)

第一層(青感層)

前述の塩化銀乳剤(AgBr:80モル%)

	0.26
ゼラチン	1.83
イエローカプラー(BxY)	0.83
色像安定剤(Cpd-1)	0.19
"(Cpd-7)	0.08
溶媒(Solv-3)	0.18
"(Solv-6)	0.18

第二層(黄色防止層)

ゼラチン	0.99
黄色防止剤(Cpd-6)	0.08

-104-

溶媒(Solv-5) 0.24

第五層(赤感層)

塩化銀(AgBr70モル%、立方体、平均粒子サイズ0.49μ、変動係数0.08のものとAgBr70モル%、立方体、平均粒子サイズ0.34μ、変動係数0.10のものを1:2の割合(Agモル比)で混合)

ゼラチン	1.34
比較シアンカプラー	0.30
色像安定剤(Cpd-6)	0.17
色像安定剤(Cpd-7)	0.40
溶媒(Solv-6)	0.20

第六層(紫外線吸収層)

ゼラチン	0.53
紫外線吸収剤(UV-1)	0.16
黄色防止剤(Cpd-5)	0.02
溶媒(Solv-5)	0.08

第七層(保護層)

ゼラチン	1.33
------	------

-106-

溶媒(Solv-1) 0.16

"(Solv-4) 0.08

第三層(緑感層)

塩化銀乳剤(AgBr90モル%、立方体、

平均粒子サイズ0.47μ、変動係数0.1

2のものと、AgBr90モル%、立方体、

平均粒子サイズ0.36μ、変動係数0.0

9のものを1:1の割合(Agモル比)で

混合)

ゼラチン	1.79
比較マゼンタカプラー-A	0.32
色像安定剤(Cpd-3)	0.20
"(Solv-8)	0.03
"(Solv-4)	0.01
"(Solv-9)	0.04

溶媒(Solv-2) 0.65

第四層(紫外線吸収層)

ゼラチン	1.58
紫外線吸収剤(UV-1)	0.47
黄色防止剤(Cpd-5)	0.05

-105-

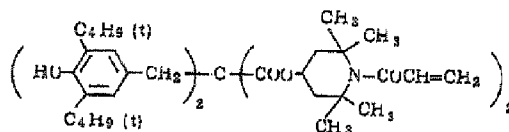
ポリビニルアルコールのアクリル

ル変性共重合体(変性度17

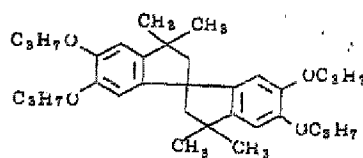
%) 0.17

流動パラフィン 0.03

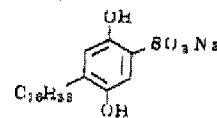
(Cpd-1)色像安定剤



(Cpd-3)色像安定剤

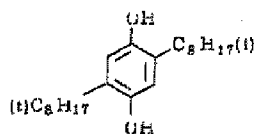


(Cpd-4)色像安定剤

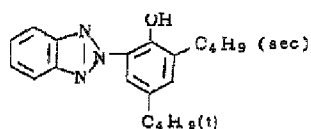
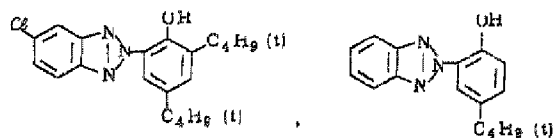


-107-

(Cpd-5) 混色防止剂



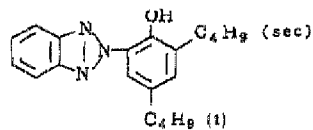
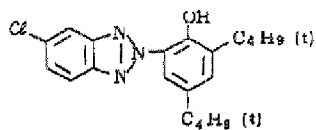
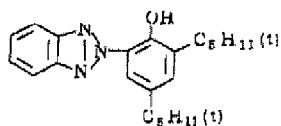
(Cpd-6) 色像安定剂



① 2:4:4 混合物 (重量比)

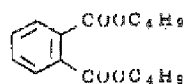
- 108 -

(UV-1) 紫外線吸收剂



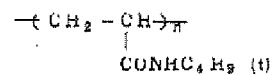
① 4:2:4 混合物 (重量比)

(Solv-1) 溶媒



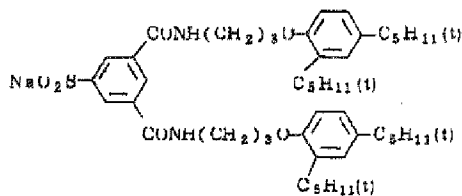
- 110 -

(Cpd-7) 色像安定剂

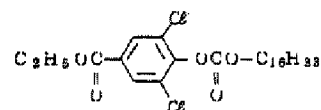


平均分子量 80,000

(Cpd-8) 色像安定剂

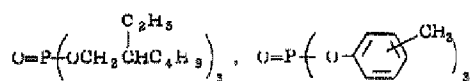


(Cpd-9) 色像安定剂



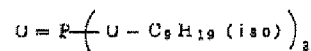
- 109 -

(Solv-2) 溶媒



① 2:1 混合物 (容量比)

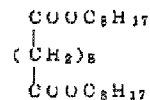
(Solv-3) 溶媒



(Solv-4) 溶媒

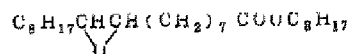


(Solv-5) 溶媒

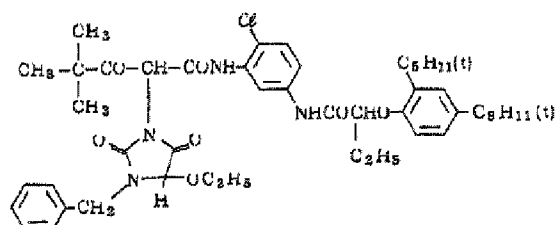


- 111 -

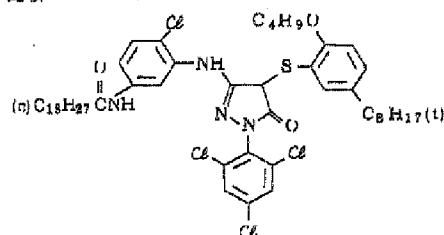
(S o l v - e) 溶媒



(E x Y) イエローカプラー



比較マゼンタカプラーA



- 1 / 2 -

料(1-1)の第6層の紫外線吸収剤を除いた試料を試料(1-6)とした。

これらの試料を光学くさびを通して露光後の工程で処理した。

上記露光材料を光学くさびを通して露光後、次の工程で処理した。

処理工程	温度	時間
カラー現像	37℃	3分30秒
漂白定着	33℃	1分30秒
水洗	24~34℃	3分
乾燥	70~80℃	1分

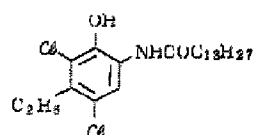
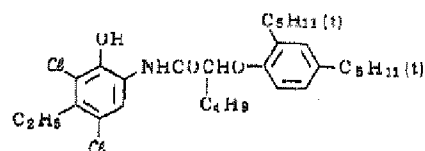
各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液

水	800 ml
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0 g
ニトリロ三酢酸	2.0 g
ベンジルアルコール	1.5 ml
ジエチレングリコール	1.0 ml
亜硫酸ナトリウム	2.0 g
臭化カリウム	1.0 g

- 1 / 4 -

比較シアンカプラーA



0 / 1 / 1 混合物(モル比)

こうして得られた比較試料Aのシアンカプラーのみを例示化合物(C-1)に等モル量で置き換え、比較試料Bを、またマゼンタカプラーのみを例示化合物(M-1)に等モル量で置き換え比較試料Cとした。

次に表1に示すように、シアンカプラーとマゼンタカプラーの両方を例示化合物に置き換え本発明の試料(1-1)~(1-5)とした。更に試

- 1 / 3 -

炭酸カリウム 3.0 g

N-エチル-N-(β-メタン

スルホンアミドエチル)-3

-メチル-4-アミノアニリン 4.5 g

硫酸塩

ヒドロキシジアルキル硫酸塩 3.0 g

蛍光増白剤(W H I T E X 4 B .

住友化学製) 1.0 g

水を加えて 1000 ml

pH(25℃) 10.25

漂白定着液

水 400 ml

テオ硫酸アンモニウム(70%) 150 ml

亜硫酸ナトリウム 1.8 g

エチレンジアミン四酢酸鉄(III)

アンモニウム 5.5 g

エチレンジアミン四酢酸二ナト

リウム 5 g

水を加えて 1000 ml

pH(25℃) 6.70

- 1 / 5 -

得られた試料の反射スペクトルを図1に示した装置で測定し、比較試料AとBの反射スペクトルの比較を図2に、比較試料Bと試料(1-1)および(1-6)の反射スペクトルの比較を図3に示した。この結果は本発明の組み合わせがシアンおよびマゼンタ色像の400~460付近の副吸収を減少させる効果が大いことがわかった。また紫外線吸収剤を除くと効果は更に大きい。

この効果が色再現におよぼす影響を定量化して示すために、計算によつて得られた U^*V^* 色度図を図4に示した。本発明の試料は赤、赤紫、青領域の色再現性を向上させることがわかる。

尚、表1には各試料のシアン色像の420nmの吸光度とマゼンタ色像の450nmの吸光度を各色像の吸収極大値を1.0とした場合の相対値で示した。

本発明の試料はすべて小さい値を示し、色再現性の向上に有効である。

- 116 -

表 1

		シアンカプラー	マゼンタカプラー	シアン色像 D ₄₂₀	マゼンタ色像 D ₄₅₀	備 考
比較	比較試料A	比較シアンカプラー-A	比較マゼンタカプラー-A	0.30	0.15	
	" B	例示化合物(C-1)	" A	0.15	0.15	
	" C	比較シアンカプラー-A	例示化合物(M-1)	0.30	0.07	
本 発 明	試料(1-1)	例示化合物(C-1)	例示化合物(M-1)	0.15	0.07	
	" (1-2)	" (C-2)	" (M-2)	0.15	0.06	
	" (1-3)	" (C-3)	" (M-3)	0.14	0.06	
	" (1-4)	" (C-12)	" (M-6)	0.13	0.05	
	" (1-5)	" (C-19)	" (M-9)	0.15	0.07	
	" (1-6)	" (C-1)	" (M-1)	0.08	0.06	紫外線吸収剤除去

注) D₄₂₀、D₄₅₀ はそれぞれシアン色像の420nmの吸光度、とマゼンタ色像の450nmの吸光度を各吸収極大値を1.0とした場合の相対値で示した。

- 117 -

(実施例 2)

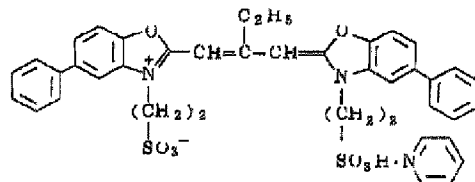
ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上記以下に示す層構成の多層カラー印刷紙を作製し比較試料 D とした。塗布液は下記のようにして調製した。

第一層塗布液調製

イエローカブラー (B & Y) / 7、/ 8 および色像安定剤 (Cpd-1) 4、/ 4 8 および色像安定剤 (Cpd-7) 0、/ 7 8 に酢酸エチル 27、/ 2 8 および溶媒 (Solvent) 4、/ 2 8 を加え溶解し、この溶液を / 0 8 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 8 8 を含む / 0 8 セラチン水溶液 / 8 8 に乳化分散させた。一方塩化銀乳剤 (立方体平均粒子サイズ 0、/ 8 8 μ、粒子サイズ分布変動係数 0、/ 0 8、異化銀 0、/ 2 モルを粒子表に含有) に下記に示す青感性増感色剤を銀 / モル当たりそれぞれ 2、/ 0 × / 0⁻⁴ モル加えた後に硫黄増感を施したものを調製した。前記の乳化分散物とこの乳剤とを混合溶解し、以下に示す組成となるように第一層塗布液を調製した。第二層

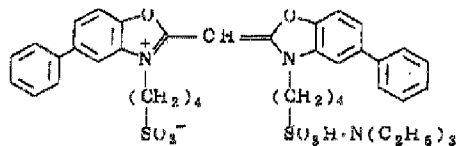
- 1 / 8 -

青感性乳剤層



(ハロゲン化銀 / モル当たり 4、/ 0 × / 0⁻⁴ モル)

および



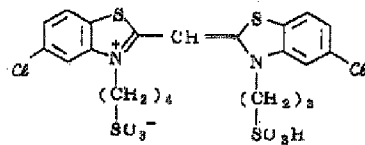
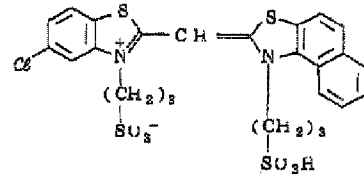
(ハロゲン化銀 / モル当たり 7、/ 0 × / 0⁻⁵ モル)

- 1 / 20 -

から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のセラチン硬化剤としては、ノオキシ-3、ノ-ジクロロ-ノ-トリアジンナトリウム塩を用いた。

各層の分光増感色剤としては下記のものを用いた。

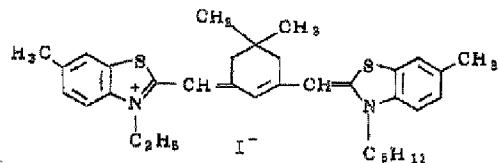
青感性乳剤層



(ハロゲン化銀 / モル当たり 2、/ 0 × / 0⁻⁴ モル)

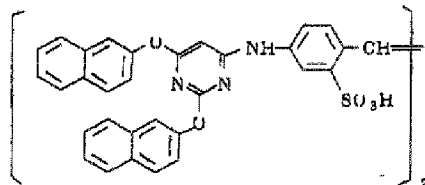
- 1 / 9 -

赤感性乳剤層



(ハロゲン化銀 / モル当たり 0、/ 9 × / 0⁻⁴ モル)

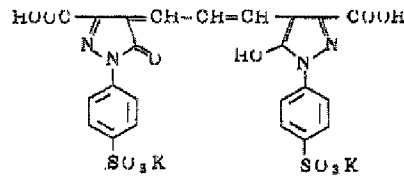
赤感性乳剤層に対しては、下記の化合物をハロゲン化銀 / モル当たり 2、/ 6 × / 0⁻⁵ モル添加した。



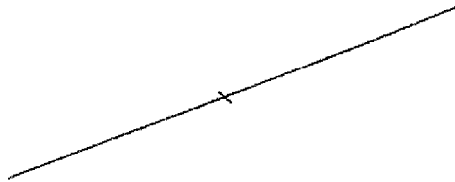
- 1 / 21 -

また青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトチトラゾールをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり8、 5×10^{-5} モル、 7.7×10^{-6} モル、 2.5×10^{-4} モル添加した。

イラジエーション防止のために乳剤層に下記の染料を添加した。



および



- 122 -

以下に各層の組成を示す。数字は塗布量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレンラミネート紙

(第一層側のポリエチレンに白色顔料(TiO_2)と香料染料(香料)を含む)

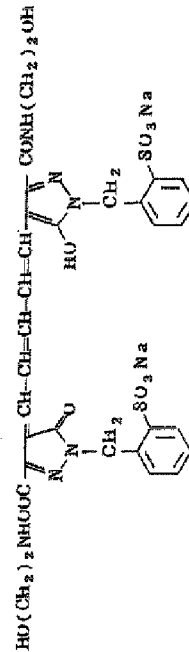
第一層(青感性層)

塩臭化銀乳剤	0.30
ゼラチン	1.86
イエローカプラー(E x Y)	0.82
色像安定剤(Cpd-1)	0.19
溶媒(Solv-3)	0.35
色像安定剤(Cpd-7)	0.06

第二層(混色防止層)

ゼラチン	0.99
混色防止剤(Cpd-5)	0.08
溶媒(Solv-1)	0.16
溶媒(Solv-4)	0.08

- 124 -



- 123 -

第三層(緑感性層)

塩臭化銀乳剤(立方体、平均粒子サイズ0.55 μm のもので0.39 μm のもがの1:3混合(Agモル比)、粒子サイズ分布の変動係数各0.10と0.08、AgBr 0.8モルを粒子表面に局在含有)

ゼラチン	0.12
比較マゼンタカプラー-A	1.24
色像安定剤(Cpd-3)	0.27
色像安定剤(Cpd-8)	0.15
色像安定剤(Cpd-9)	0.02
溶媒(Solv-2)	0.03
溶媒(Solv-5)	0.54

第四層(紫外線吸収層)

ゼラチン	1.58
紫外線吸収剤(UV-1)	0.47
混色防止剤(Cpd-5)	0.05
溶媒(Solv-5)	0.24

第五層(赤感性層)

塩臭化銀乳剤(立方体、平均粒子サイズ0.55 μm のもので0.39 μm のもがの1:3混合(Agモル比)、粒子サイズ分布の変動係数各0.10と0.08、AgBr 0.8モルを粒子表面に局在含有)

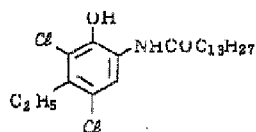
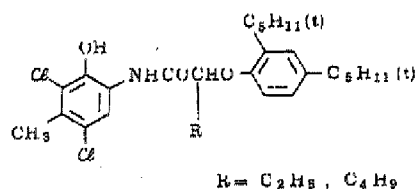
- 125 -

58μのものとし、45μのものの1:4
混合(A:Bモル比)、粒子サイズ分布の変
動係数各0.09と0.11、A:B:Rの
6モルを粒子表面の一部に局在して含有)

	0.23
ゼラチン	1.34
比較シアンカプラー-A	0.32
色像安定剤(Cpd-6)	0.17
色像安定剤(Cpd-10)	0.04
色像安定剤(Cpd-7)	0.40
増感(Solv-6)	0.15
第六層(紫外線吸収層)	
ゼラチン	0.53
紫外線吸収剤(UV-1)	0.16
混色防止剤(Cpd-5)	0.02
増感(Solv-5)	0.08
第七層(保護層)	
ゼラチン	1.33
ポリビニルアルコールのアクリ ル変性共重合体(変性度7%)	0.17

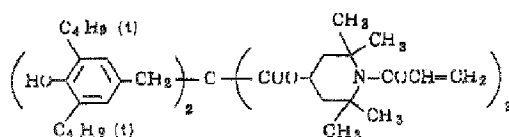
- 126 -

比較シアンカプラー-B



の各2:4:4の混合物(重量)

(Cpd-1) 色像安定剤

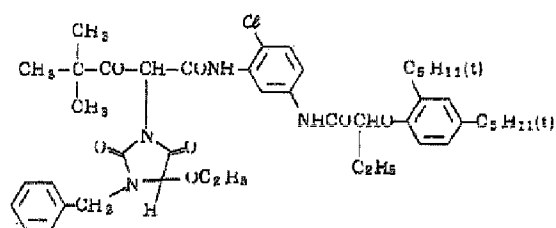


- 128 -

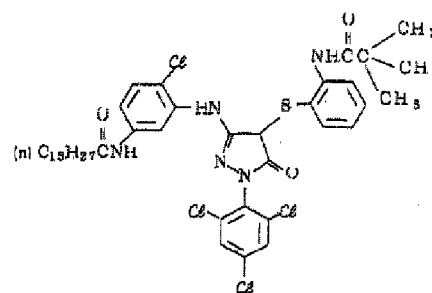
流動パラフィン

0.03

(E×Y) イエローカプラー

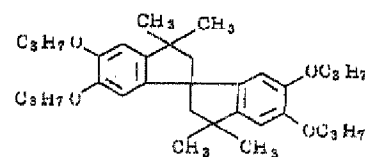


比較マゼンタカプラー-B

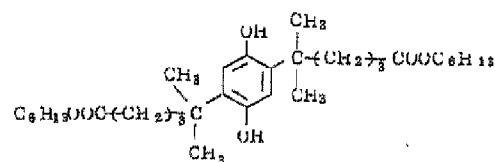


- 127 -

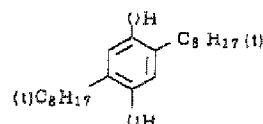
(Cpd-3) 色像安定剤



(Cpd-4) 色像安定剤

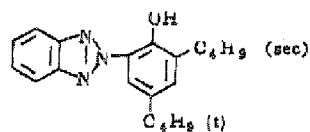
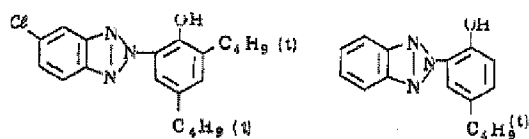


(Cpd-5) 混色防止剤



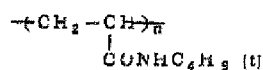
- 129 -

(Cpd-6) 色像安定剤



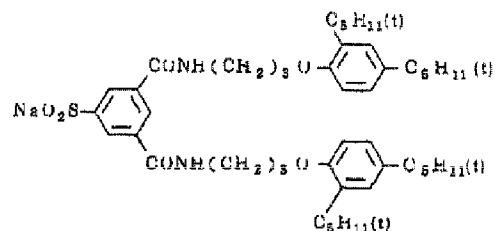
② : ④ : ④ 混合物 (重量比)

(Cpd-7) 色像安定剤

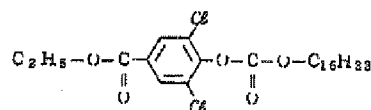


平均分子量 60,000

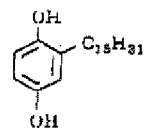
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤

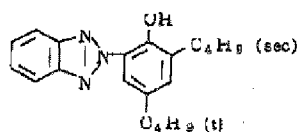
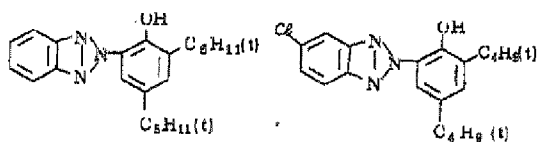


(Cpd-10)



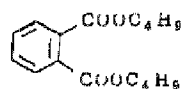
- 130 -

(UV-1) 紫外線吸収剤



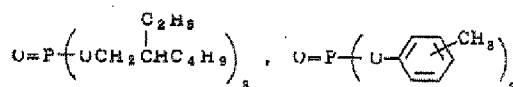
④ : ② : ④ 混合物 (重量比)

(Solv-1) 溶媒



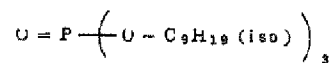
- 132 -

(Solv-2) 溶媒

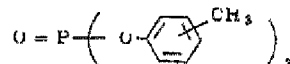


② : 1 混合物 (容量比)

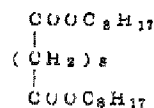
(Solv-3) 溶媒



(Solv-4) 溶媒

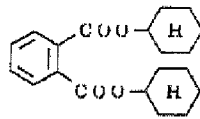


(Solv-5) 溶媒

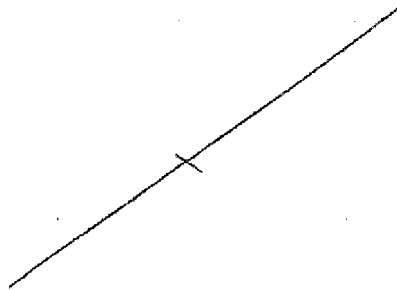


- 133 -

(Soliv-6) 染料



こうして得られた比較試料 D のシアンカプラーとマゼンタカプラーを表 2 に示したような組み合わせにして露光後、次に示す処理を行ない実施例 1 と同様の評価を行なった所、やはり色再現性が向上する結果を得た。



- 134 -

表 2

		シアンカプラー	マゼンタカプラー	シアン色像 D ₄₂₀	マゼンタ色像 D ₄₅₀	備 考
比 較	比較試料 D	比較シアンカプラー-B	比較マゼンタカプラー-B	0.31	0.15	
	" E	例示化合物 (C-3)	" B	0.16	0.16	
	" F	比較シアンカプラー-B	例示化合物 (M-2)	0.30	0.07	
本 発 明	試料 (II-1)	例示化合物 (C-3)	例示化合物 (M-2)	0.16	0.07	
	" (II-2)	" (C-5)	" (M-4)	0.17	0.06	
	" (II-3)	" (C-7)	" (M-8)	0.16	0.06	
	" (II-4)	" (C-9)	" (M-10)	0.15	0.07	
	" (II-5)	" (C-15)	" (M-13)	0.16	0.06	
	" (II-6)	" (C-3)	" (M-2)	0.07	0.06	紫外線吸収剤除去

注) D₄₂₀、D₄₅₀ はそれぞれシアン色像の 420 nm の吸光度、とマゼンタ色像の 450 nm の吸光度を表わす。

- 135 -

<処理工程>	<温度>	<処理時間>
発色現像	35℃	45秒
漂白定着	35℃	45秒
水洗①	35℃	30秒
水洗②	35℃	30秒
水洗③	35℃	30秒
乾燥	75℃	60秒

発色現像液

水	800ml
エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸	3.0g
トリエタノールアミン	8.0g
塩化ナトリウム	1.4g
炭酸カリウム	2.5g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	5.0g

-136-

グネシウムを各々3ppm以下にまで処理して使用。(25℃での導電率は5μs/cmであつた。)(実施例3)

実施例2において調製した試料を、光學くさびを通して露光後、次の工程により処理した。

得られた試料を実施例1と同様の評価を行なつた所、実施例2とほぼ同様の結果が得られた。

上記露光材料を光學くさびを通して露光後、次の工程で処理した。

処理工程	温度	時間
カラー現像	35℃	45秒
漂白定着	30~36℃	45秒
安定①	30~37℃	20秒
安定②	30~37℃	20秒
安定③	30~37℃	20秒
安定④	30~37℃	30秒
乾燥	70~85℃	60秒

(安定①→④への4段階逆流方式とした。)

各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液

-138-

テル)ヒドラジン	
蛍光増白剤(WHITE X 4	1.0g
住友化学製)	
水を加えて	1000ml
pH(25℃)	10.05

漂白定着液

水	700ml
テオ硫酸アンモニウム溶液	100ml
(700g/l)	
過硫酸アンモニウム	18g
エチレンジアミン硫酸塩第2	5.5g
鉄アンモニウム2水塩	
エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム塩	3g
臭化アンモニウム	40g
水酢酸	8g
水を加えて	1000ml
pH(25℃)	5.5

水洗液

水道水をイオン交換樹脂によりカルシウム、マ

-137-

水	800ml
エチレンジアミン四酢酸	2.0g
トリエタノールアミン	8.0g
塩化ナトリウム	1.4g
炭酸カリウム	2.5g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	5.0g
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	4.2g
5,6-ジヒドロキシベンゼン-1,2,4-トリスルホン酸	0.3g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベン系)	2.0g
水を加えて	1000ml
pH(25℃)	10.10

漂白定着液

水	400ml
---	-------

-139-

チオ硫酸アンモニウム (70%)	100 ml
亜硫酸ナトリウム	18 g
エチレンジアミン四酢酸鉄 (Ⅲ)	
アンモニウム	5.5 g
エチレンジアミン四酢酸二	
ナトリウム	3 g
水酢酸	8 g
水を加えて	1000 ml
pH (25℃)	5.5

安定液

ホルマリン (37%)	0.1 g
ホルマリン-亜硫酸付加物	0.7 g
5-クロロ-2-メチル-4-	
イソチアゾリン-3-オン	0.02 g
2-メチル-4-イソチアゾリ	
ン-3-オン	0.01 g
硫酸銅	0.005 g
水を加えて	1000 ml
pH (25℃)	4.0

(実施例4)

-140-

赤色増感色素 (Ex 8-1, 2, 3) で分光 増感された臭化銀 (平均粒子サイズ 0.2 μm, サイズ分布 [変動係数] 8%, 八面 体)	0.04
赤色増感色素 (Ex 8-1, 2, 3) で分光 増感された塩臭化銀 (塩化銀 5 モル%, 平 均粒子サイズ 0.40 μm, サイズ分布 10 %, 八面体)	0.08
ゼラチン	1.00
比較シアンカブラー A (実施例 / 参照)	0.30
退色防止剤 (Cpd-1, 2, 3, 4 等量)	0.18
ステイン防止剤 (Cpd-5)	0.003
カブラー分散媒 (Cpd-6)	0.03
カブラー溶媒 (Sol v-1, 2, 3 等量)	0.12

第4層 (高感度赤感層)

-142-

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体
(厚さ 100 ミクロン) の表側に、次の第一層か
ら第十四層を、裏側に第十五層から第十六層を重
層塗布したカラー写真感光材料を作成した。第一
層塗布側のポリエチレンには酸化チタンを白色顔
料として、また微量の群青を青み付け染料として
含む (支持体の表面の色度は L*, a*, b* 系
で 88.0, -0.20, -0.75 であった。)
(感光層組成)

以下に成分と塗布量 (g/m² 単位) を示す。な
おハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。
各層に用いた乳剤は乳剤 BM の製法に準じて作
られた。但し第十四層の乳剤は表面化学増感しな
いリツプマン乳剤を用いた。

第1層 (アンチハレーション層)

黒色コロイド銀	0.10
ゼラチン	0.70

第2層 (中間層)

ゼラチン	0.70
------	------

第3層 (低感度赤感層)

-141-

赤色増感色素 (Ex 8-1, 2, 3) で分光 増感された臭化銀 (平均粒子サイズ 0.6 μm, サイズ分布 15%, 八面体)	0.14
ゼラチン	1.00
比較シアンカブラー A (実施例 / 参照)	0.30
退色防止剤 (Cpd-1, 2, 3, 4 等量)	0.18
カブラー分散媒 (Cpd-6)	0.03
カブラー溶媒 (Sol v-1, 2, 3 等量)	0.12

第5層 (中間層)

ゼラチン	1.00
退色防止剤 (Cpd-7)	0.08
退色防止剤溶媒 (Sol v-4, 5 等量)	0.16
ポリマーラテックス (Cpd-8)	0.10

-143-

第6層(低感度緑感層)

緑色増感色素(E x S-4)で分光増感された臭化銀(平均粒子サイズ0.25μ、サイズ分布8%、八面体)

... 0.04

緑色増感色素(E x S-4)で分光増感された塩化銀(塩化銀5モル%、平均粒子サイズ0.40μ、サイズ分布10%、八面体)

... 0.06

ゼラチン ... 0.80

比較マゼンタカプラーA(実施例/参照)

... 0.11

退色防止剤(Cpd-9、26を等量)

... 0.15

ステイン防止剤(Cpd-10、11、12、13を10:7:7:1比で)

... 0.025

カプラー分散媒(Cpd-6)

... 0.05

カプラー溶媒(Solv-4、6等量)

-144-

第9層(イエローフィルター層)

イエローコロイド銀 ... 0.12

ゼラチン ... 0.07

退色防止剤(Cpd-7) ... 0.03

退色防止剤溶媒(Solv-4、5等量)

... 0.10

ポリマーラテックス(Cpd-8)

... 0.07

第10層(中間層)

第5層と同じ

第11層(低感度青感層)

青色増感色素(E x S-5、6)で分光増感された臭化銀(平均粒子サイズ0.40μ、サイズ分布8%、八面体)

... 0.07

青色増感色素(E x S-5、6)で分光増感された塩化銀(塩化銀8モル%、平均粒子サイズ0.60μ、サイズ分布11%、八面体)

... 0.14

ゼラチン ... 0.80

-146-

... 0.15

第7層(高感度緑感層)

緑色増感色素(E x S-4)で分光増感された臭化銀(平均粒子サイズ0.65μ、サイズ分布16%、八面体)

... 0.10

ゼラチン ... 0.80

比較マゼンタカプラー(実施例/参照)

... 0.11

退色防止剤(Cpd-9、26等量)

... 0.15

ステイン防止剤(Cpd-10、11、12、13を10:7:7:1比で)

... 0.025

カプラー分散媒(Cpd-6)

... 0.05

カプラー溶媒(Solv-4、6等量)

... 0.15

第8層(中間層)

第5層と同じ

-145-

イエローカプラー(E x Y-1、2等量)

... 0.35

退色防止剤(Cpd-14)

... 0.10

ステイン防止剤(Cpd-5、15を1:5比で)

... 0.007

カプラー分散媒(Cpd-6)

... 0.05

カプラー溶媒(Solv-2)

... 0.10

第12層(高感度青感層)

青色増感色素(E x S-5、6)で分光増感された臭化銀(平均粒子サイズ0.85μ、サイズ分布18%、八面体)

... 0.15

ゼラチン ... 0.60

イエローカプラー(E x Y-1、2等量)

... 0.30

退色防止剤(Cpd-14)

... 0.10

-147-

ステイン防止剤 (Cpd-3、1/5を1:5 比で)	0.007
カプラー分散剤 (Cpd-6)	0.05
カプラー溶媒 (Solvr-2)	0.10
第1層 (紫外線吸収層)	
ゼラチン	1.00
紫外線吸収剤 (Cpd-2、4、1/6等量)	0.50
混色防止剤 (Cpd-7、1/7等量)	0.03
分散剤 (Cpd-6)	0.02
紫外線吸収剤溶媒 (Solvr-2、7等量)	0.08
イラジエーション防止薬剤 (Cpd-18、 19、20、21、27を10:10: 1:3:1:5:20比で)	0.03
第4層 (保護層)	

-148-

ゼラチン	2.00
ゼラチン硬化剤 (H-1、H-2等量)	0.14

乳剤EM-1の作り方

臭化カリウムと硝酸銀の水溶液をゼラチン水溶液に数秒攪拌しながら75℃で15分を要して同時に添加し、平均粒径が0.40μmの八面体臭化銀粒子を得た。この乳剤に銀1モル当たり0.3gの3、4-ジメチル-1,3-チアゾリノン-2-テオン、6gのテオ硫酸ナトリウムと7gの塩化金酸(4水塩)を順次加え75℃で80分間加熱することにより化学増感処理を行なった。こうして得た粒子をコアとして、第1回目と同様な沈殿環境で更に成長させ、最終的に平均粒径が0.7μmの八面体単分散コア/シエル臭化銀乳剤を得た。粒子サイズの変動係数は約10%であった。この乳剤に銀1モル当たり1.5gのテオ硫酸ナトリウムと1.5gの塩化金酸(4水塩)を加え60℃で60分間加熱して化学増感処理を行ない内部潜像型ハロゲン化銀乳剤を得た。

-150-

微粒子塩化銀(塩化銀77モル%, 平均サ イズ0.1μ)	0.03
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合 体	0.01
ポリメチルメタクリレート粒子(平均粒子サ イズ2.4μ)と酸化けい素(平均粒子サ イズ5μ)等量	0.05
ゼラチン	1.80
ゼラチン硬化剤 (H-1、H-2等量)	0.18

第1層 (基層)

ゼラチン	2.50
紫外線吸収剤 (Cpd-2、4、1/6等量)	0.50
染料 (Cpd-18、19、20、21、27 を等量)	0.06

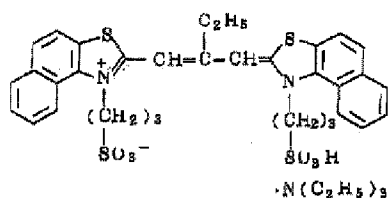
第6層 (裏面保護層)

ポリメチルメタクリレート粒子(平均粒子サ イズ2.4μ)と酸化けい素(平均粒子サ イズ5μ)等量	0.03
--	------

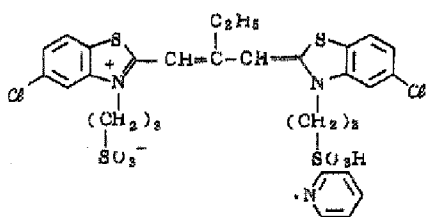
-149-

各感光層には、造核剤としてE×ZK-1とE×ZK-2をハロゲン化銀に対しそれぞれ 10^{-3} 、 10^{-3} 重量%、造核促進剤としてCpd-22を 10^{-2} 重量%用いた。更に各層には乳化分散剤としてアルカノールX(C Dupon社)及びアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを、塗布助剤としてコハク酸エステル及びMagesac F-120(大日本インキ社製)を用いた。ハロゲン化銀及びコロイド銀含有層には安定剤として(Cpd-23、24、25)を用いた。この試料を比較試料Gとした。以下に実施例に用いた化合物を示す。

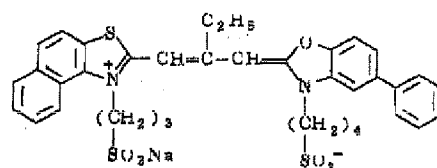
Ex 8-1



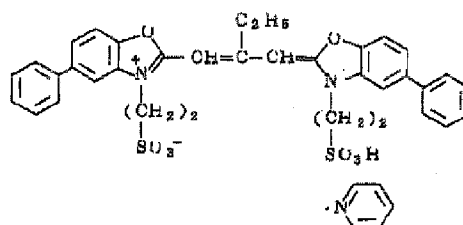
Ex 8-2



Ex 8-3

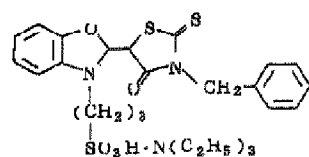


Ex 8-4

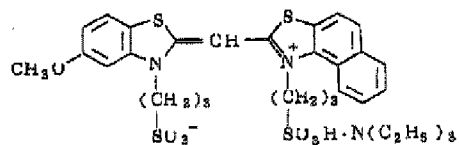


- / 5 2 -

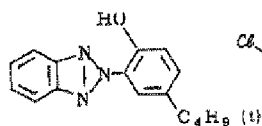
Ex 8-5



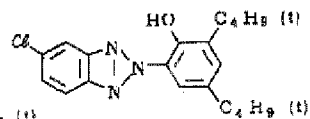
Ex 8-6



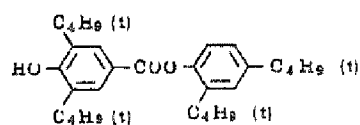
Cpd-1



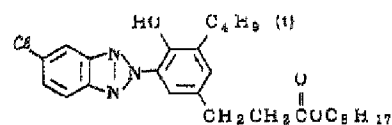
Cpd-2



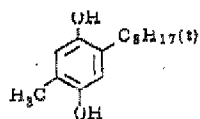
Cpd-3



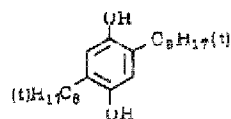
Cpd-4



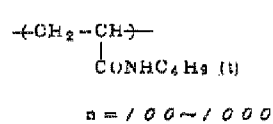
Cpd-5



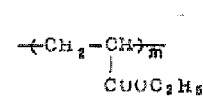
Cpd-7



Cpd-6



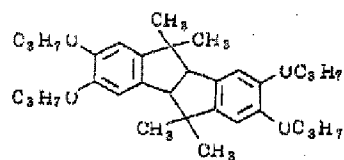
Cpd-8



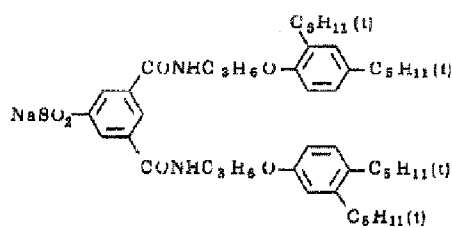
- / 5 4 -

- / 5 5 -

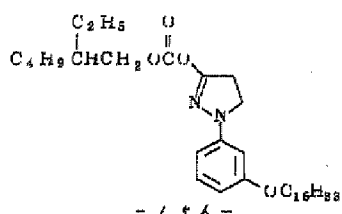
Cpd-9



Cpd-10

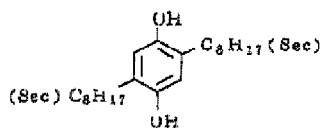


Cpd-11

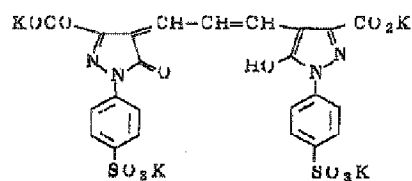


- 156 -

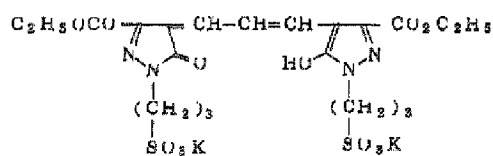
Cpd-17



Cpd-18

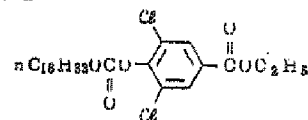


Cpd-19

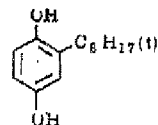


- 158 -

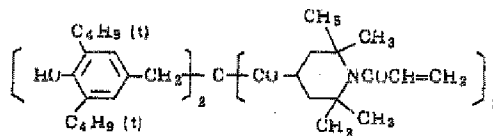
Cpd-12



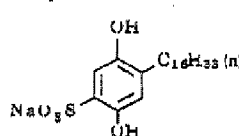
Cpd-13



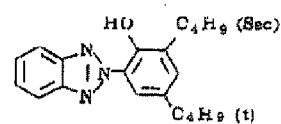
Cpd-14



Cpd-15

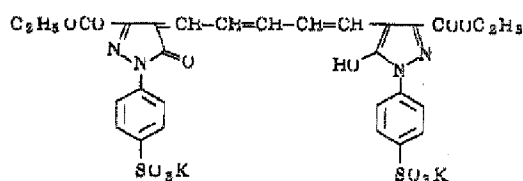


Cpd-16

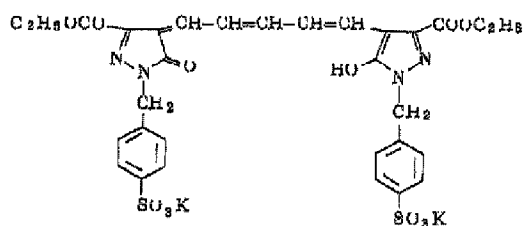


- 157 -

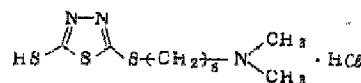
Cpd-20



Cpd-21

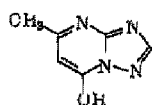


Cpd-22

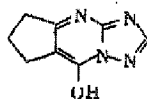


- 159 -

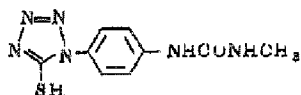
Cpd-23



Cpd-24



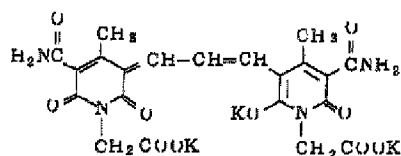
Cpd-25



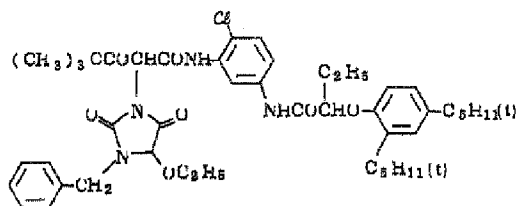
Cpd-26



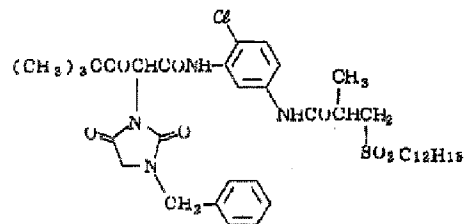
Cpd-27



EXY-1



EXY-2



- 160 -

Solv-1	ジ(2-エチルヘキシル)セバケート
Solv-2	トリニルホスフエート
Solv-3	ジ(3-メチルヘキシル)フタレート
Solv-4	トリクレジルホスフエート
Solv-5	ジブチルフタレート
Solv-6	トリオクチルホスフエート
Solv-7	ジ(2-エチルヘキシル)フタレート
H-1	1,2-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)エタン
H-2	4,6-ジクロロ-2-ヒドロキシ-1,3,5-チオリアジンNa塩
ExZK-1	7-(3-エトキシベンゾイル)ニルアミド/ベンズアミド)-9-メチル-10-プロパギル-1,2,3,4-テトラヒドロアクリジンウムトリフルオロメ

- 162 -

- 161 -

ExZK-2	2-[4-{3-[3-{3-[3-{3-[3-{3-[3-クロロ-5-(1-ドデシルオキシカルボニルエトキシカルボニル)フェニルカルボニル]-ターヒドロキシ-1-ナフチルチオ}テトラゾール-1-イル]フェニル}ウレイド]ベンゼンスルホニアミド}フェニル]-1-ホルミルヒドラジン
--------	---

次に比較試料Gのシアノカブラーとマゼンタカブラーの組み合わせを実施例と同様に置き換えて比較試料H, I, 及び試料(N-1)~(N-6)を作成した。

以上のようにして作成したハロゲン化銀カラー写真感光材料を像機露光した後、自動現像機を用いて以下に記載の方法で、液の濃度補充量がそのタンク容量の3倍になるまで連続処理した。

- 163 -

処理工程	時間	温度	母液タンク容量	補充量
発色現像	135秒	38℃	15ℓ	300ml/m ²
漂白定着	40"	33"	3"	300"
水洗(1)	40"	33"	3"	—
水洗(2)	40"	33"	3"	320"
乾燥	30"	80"		

水洗水の補充方式は、水洗浴(2)に補充し、水洗浴(2)のオーバーフロー液を水洗浴(1)に導く、いわゆる向流補充方式とした。このとき感光材料による漂白定着液から水洗浴(1)への漂白定着液の持ち込み量は3.5ml/m²であり、漂白定着液の持ち込み量に対する水洗水補充量の倍率は9.1倍であった。

各処理液の組成は、以下の通りであった。

発色現像液	母液	補充液
D-ソルビット	0.15g	0.20g
ナフタレンスルホン	0.15g	0.20g
炭ナトリウム・ホルマリン縮合物		
エチレンジアミンテ	1.5g	1.5g

-164-

水を加えて	1000ml	1000ml
pH(25℃)	10.25	10.75

漂白定着液

	母液	補充液
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム・2水塩	4.0g	母液に同じ
エチレンジアミン4酢酸・Fe(Ⅲ)・アンモニウム・2水塩	70.0g	
チオ硫酸アンモニウム(700g/ℓ)	180ml	
ポートルエンズル7イン酸ナトリウム	20.0g	
重亜硫酸ナトリウム	20.0g	
5-メルカプト-1,3,4-トリアゾール	0.5g	
硝酸アンモニウム	10.0g	

-166-

トラキスメチレンホ

スホン酸

ジエチレングリコール	12.0ml	16.0ml
ベンジルアルコール	13.5ml	18.0ml
臭化カリウム	0.80g	—
ベンゾトリアゾール	0.003g	0.004g
亜硫酸ナトリウム	2.4g	3.2g
N,N-ビス(カルボキシメチル)ヒ	6.0g	8.0g

ドラジン

D-グルコース	2.0g	2.4g
トリエタノールアミン	6.0g	8.0g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンア	6.4g	8.5g

ミドエテル)-3-

メチル-4-アミノ

アニリン硫酸塩

炭酸カリウム	30.0g	25.0g
蛍光増白剤(ジアミノステルベン系)	1.0g	1.2g

-165-

水を加えて	1000ml
pH(25℃)	6.20

水洗水

母液、補充液とも

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ローマンアンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型アニオン交換樹脂(同アンバーライトIR-400)を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/ℓ以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/ℓと硫酸ナトリウム1.5g/ℓを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあつた。

これらの試料を実施例1と同様の評価を行なった所、やはり本発明の試料は色再現性が向上することが明らかになつた。

(参考例)

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を塗布し、多層カラー感光材料である比較試料Jを作製した。

-167-

(感光層組成)

各成分に対応する数字は、 μmol が単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

(試料101)

第1層(ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.18
ゼラチン		0.40

第2層(中間層)

2,5-ジ-1-ペンタデシル

ハイドロキノン		0.18
EX-1		0.07
EX-3		0.03
EX-11		0.002
U-1		0.06
U-2		0.08
U-3		0.10
HBS-1		0.10

-168-

HBS-2		0.02
-------	--	------

ゼラチン		1.04
------	--	------

第3層(第1赤感乳剤層)

乳剤A	銀	0.25
乳剤B	銀	0.25
増感色素I		6.7×10^{-5}
増感色素II		1.8×10^{-5}
増感色素III		5.1×10^{-4}
EX-2		0.335
EX-10		0.020
ゼラチン		0.87

第4層(第2赤感乳剤層)

乳剤C	銀	1.0
増感色素I		5.1×10^{-5}
増感色素II		1.4×10^{-5}
増感色素III		2.3×10^{-4}
EX-2		0.400
EX-3		0.050
EX-10		0.015
ゼラチン		1.30

-169-

第5層(第3赤感乳剤層)

乳剤D	銀	1.60
増感色素I		5.4×10^{-5}
増感色素II		1.4×10^{-5}
増感色素III		2.4×10^{-4}
EX-3		0.010
EX-4		0.080
EX-2		0.097
HBS-1		0.22
HBS-2		0.10
ゼラチン		1.63

第6層(中間層)

EX-5		0.040
HBS-1		0.020
ゼラチン		0.80

第7層(第1緑感乳剤層)

乳剤A	銀	0.15
乳剤B	銀	0.15
増感色素V		3.0×10^{-5}
増感色素VI		1.0×10^{-4}

-170-

増感色素VII		3.8×10^{-4}
EX-6		0.260
EX-1		0.021
EX-7		0.030
EX-8		0.025
HBS-1		0.100
HBS-3		0.010
ゼラチン		0.63

第8層(第2緑感乳剤層)

乳剤C	銀	0.45
増感色素V		2.1×10^{-5}
増感色素VI		7.0×10^{-5}
増感色素VII		2.6×10^{-4}
EX-6		0.094
EX-8		0.018
EX-7		0.026
HBS-1		0.160
HBS-3		0.008
ゼラチン		0.50

第9層(第3緑感乳剤層)

-171-

乳剤 E	銀 1.2	EX-9	0.721
増感色素 V	3.5×10^{-5}	EX-8	0.043
増感色素 W	8.0×10^{-5}	HBS-1	0.28
増感色素 VI	3.0×10^{-4}	ゼラチン	1.10
比較マゼンタカブラー A		第12層(第2膏感乳剤層)	
(実施例/参照)	0.100	乳剤 G	銀 0.45
EX-1	0.025	増感色素 VII	2.1×10^{-4}
HBS-1	0.25	EX-9	0.154
HBS-2	0.10	EX-10	0.007
ゼラチン	1.54	HBS-1	0.05
第10層(イエローフィルター層)		ゼラチン	0.78
黄色コロイド銀	銀 0.05	第13層(第3膏感乳剤層)	
EX-5	0.08	乳剤 H	銀 0.77
HBS-1	0.03	増感色素 VII	2.2×10^{-4}
ゼラチン	0.93	EX-9	0.20
第11層(第1膏感乳剤層)		HBS-1	0.07
乳剤 A	銀 0.08	ゼラチン	0.69
乳剤 B	銀 0.07	第14層(第1保護層)	
乳剤 F	銀 0.07	乳剤 I	銀 0.5
増感色素 VII	3.5×10^{-4}	U-4	0.11

-172-

-173-

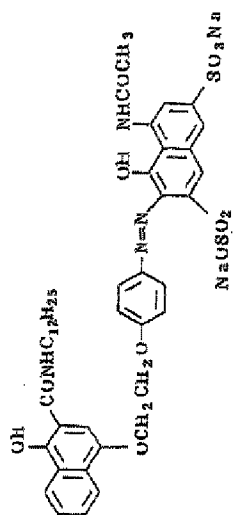
U-5	0.17
HBS-1	0.05
ゼラチン	1.00
第15層(第2保護層)	
ポリメチルアクリレート粒子	
(直径 約1.5μm)	0.54
B-1	0.20
ゼラチン	1.20
各層には上記の成分の他に、ゼラチン硬化剤 H	
-ノヤ界面活性剤を添加した。	

-174-

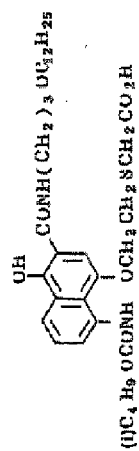
	平均 AgI 含量(%)	平均粒径 (μm)	粒径化係数 変動係数(%)	直径/ 厚み比	銀 量 比 (AgI 含量%)
乳剂 A	4.3	0.45	27	1	コト/中間/シエル=8/16/76(0/27/0)、三重構造粒子
" B	8.7	0.70	14	1	同上
" C	10	0.75	30	2	コト/シエル=1/2(24/3)、二重構造粒子
" D	16	1.05	35	2	コト/シエル=1/2(40/0)、二重構造粒子
" E	10	1.05	35	3	コト/シエル=1/2(24/3)、二重構造粒子
" F	4.3	0.25	28	1	コト/中間/シエル=8/16/76(0/27/0)、三重構造粒子
" G	14	0.75	25	2	コト/シエル=1/2(40/0)、二重構造粒子
" H	14	1.30	25	3	コト/シエル=1/2(24/3)、二重構造粒子
" I	1	0.07	15	1	

- 175 -

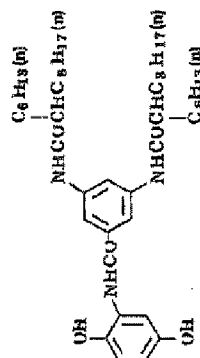
EX-3



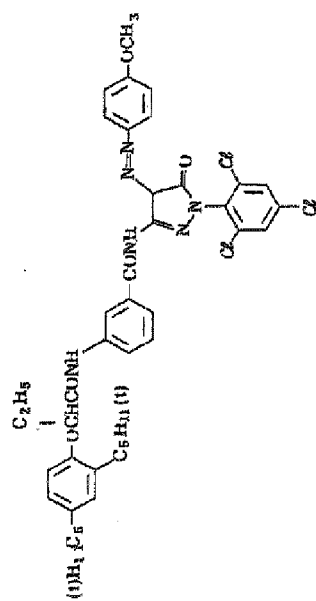
EX-4



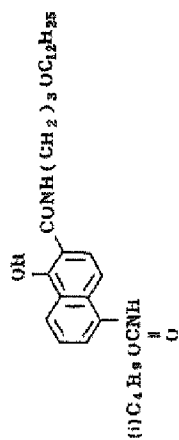
EX-5

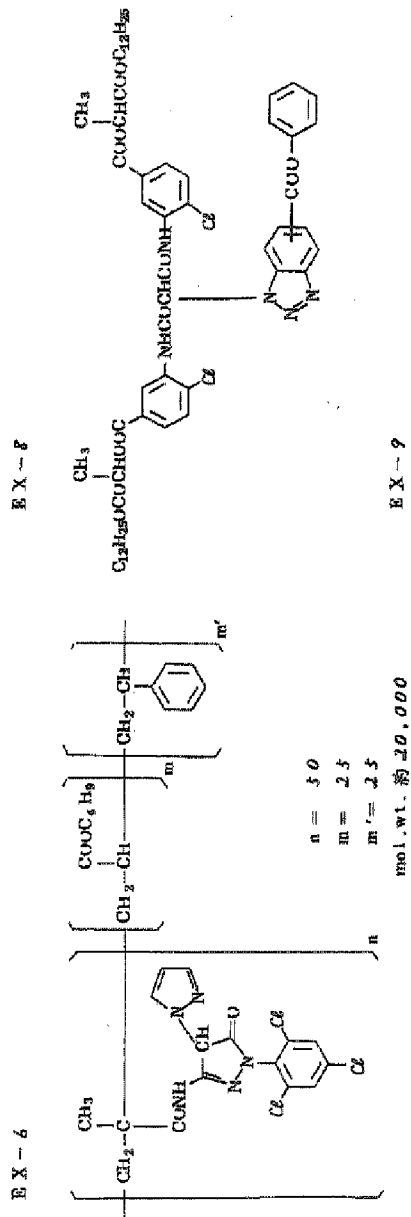


EX-1

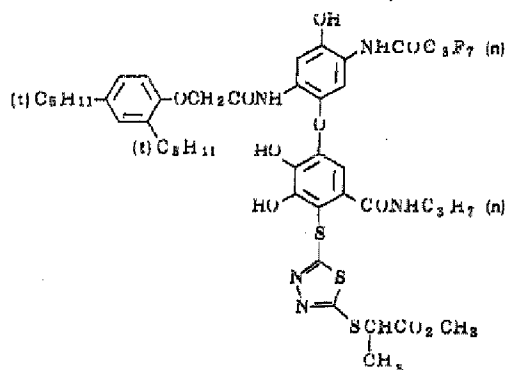


EX-2

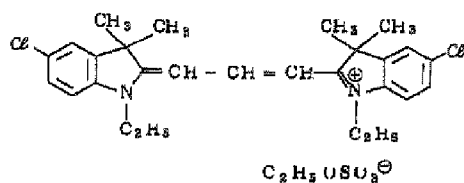




EX-10

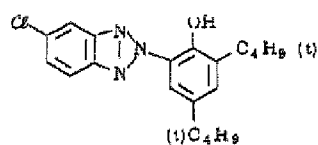


EX-11

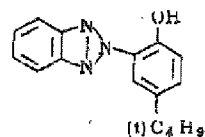


-178-

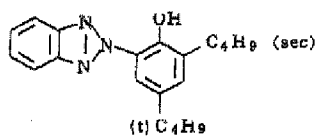
U-1



U-2

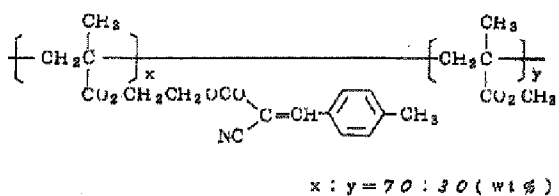


U-3

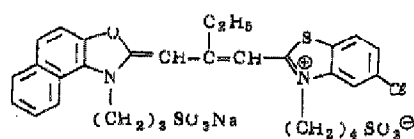


-179-

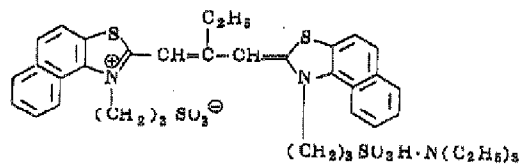
U-4



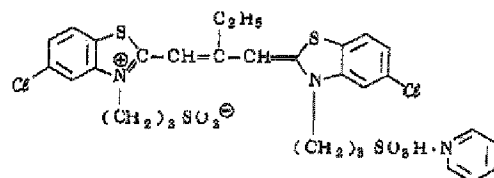
増感色素 I



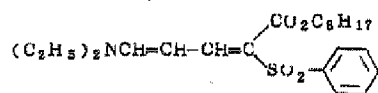
増感色素 II



増感色素 III



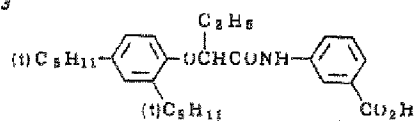
UV-5



HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジ-n-ブチルホスフェート

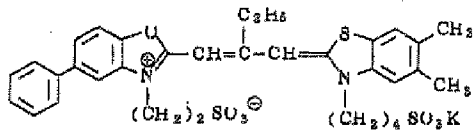
HBS-3



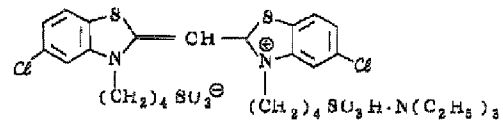
-180-

-181-

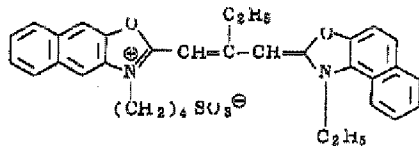
増感色素 V



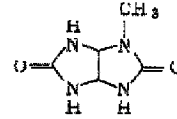
増感色素 VIII



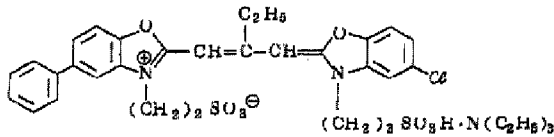
増感色素 VI



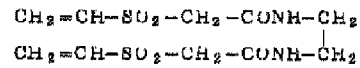
S-1



増感色素 VII



H-1



- 182 -

- 183 -

次に比較試料 J のシアンカプラー (EX2) を例示化合物 (C-2) へ、マゼンタカプラー (比較カプラー A) を例示化合物 (M-1) に置き換え試料 (V-1) を作成した。

このようにして得られたカラー写真感光材料を露光したのち、以下に記載の方法で処理した。

表一 処理方法

工 程	処理時間	処理温度
露色現像	3分15秒	38℃
曝 白	6分30秒	38℃
水 洗	2分10秒	24℃
定 着	4分20秒	38℃
水洗 (I)	1分05秒	24℃
水洗 (II)	2分10秒	24℃
安 定	1分05秒	38℃
乾 燥	4分20秒	55℃

次に、処理液の組成を記す。

(露色現像液)

	(単位 g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0

- 184 -

1-ヒドロキシエチリデン-	3.0
1,1-ジホスホン酸	
亜硫酸ナトリウム	4.0
炭酸カリウム	30.0
臭化カリウム	1.4
ヨウ化カリウム	1.5mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4
4-(N-エチル-N-β-	4.5
ヒドロキシエチルアミノ)	
-2-メチルアニリン硫酸	
塩	
水を加えて	1.0g
pH	10.05
(漂白液)	

(単位 g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄	100.0
ナトリウム三水塩	
エチレンジアミン四酢酸二	10.0
ナトリウム塩	
臭化アンモニウム	140.0

- 185 -

硝酸アンモニウム	30.0
アンモニア水(27%)	6.5 ml
水を加えて	1.0 l
pH	6.0
(定濃液)	(単位g)
エチレンジアミン四酢酸二	0.5
ナトリウム塩	
亜硫酸ナトリウム	7.0
重亜硫酸ナトリウム	5.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液	170.0 ml
(70%)	
水を加えて	1.0 l
pH	6.7
(安定液)	(単位g)
ホルマリン(37%)	2.0 ml
ポリオキシエチレン- β -メ	0.3
ノニルフェニルエーテル	
(平均重合度10)	

-186-

エチレンジアミン四酢酸二	0.05
ナトリウム塩	
水を加えて	1.0 l
pH	5.0-5.0

得られた2つの試料を作つてカラー印画紙にポジ像を作成した所、本発明の試料は比較試料に比べて優れた色再現性のポジ像を与えた。

(発明の効果)

以上の結果より、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は優れた色再現性を与えることが明らかとなり、新しいカラー写真の製品設計上極めて有利である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本特許の実施例において反射スペクトルを測定する際に用いた装置を図示したものである。

第2図は実施例1において作成した比較試料AとBの反射スペクトルを比較したものである。比較試料Bにおいてかなりシアン色像のイエロー部の副吸収が減少しているが、マゼンタ色像のイエ

-187-

ロー部の副吸収により色再現効果は低い(第4図参照)。

第3図は、実施例1において作成した比較試料Bと本発明の試料(1-1)および(1-6)の反射スペクトルを比較したものである。比較試料Bはマゼンタ色像のイエロー部の副吸収があつたが、本発明の試料ではそれがかなり減少している。シアン色像部のイエロー部の副吸収が減少していることとあわせて、イエロー部の副吸収による色にぐりが改良され色再現効果が増大した(第4図参照)。

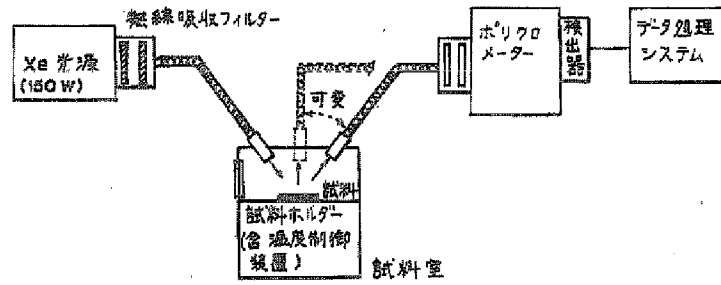
第4図は色再現性の変化を定量化するために計算によつて得られた U^* V^* 色度図である。面積が広い程、色再現性が向上したことを示す。本発明の試料(1-1)は色再現性が向上していることがよくわかる。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

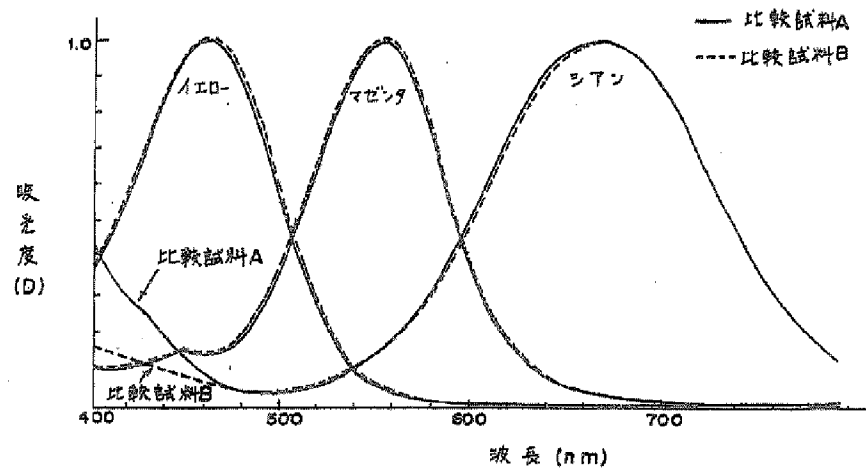
-188-

図面の浄書（内容に変更なし）

第 1 図



第 2 図



手続補正書(有)

昭和63年12月10日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和63年特願第248373号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
 名 称 (520)富士写真フイルム株式会社
 代表者 大 西 寛

通 信 先 〒106 東京都港区西麻布3丁目26番30号
 富士写真フイルム株式会社 東京本社
 電話 (406) 2537



4. 補正命令の日付 昭和63年12月10日(発送日)
5. 補正の対象 明細書及び図面
6. 補正の内容 明細書及び図面の浄書(内容に変更なし)を提出致します。

手続補正書

平成1年8月29日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和63年特願第248373号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

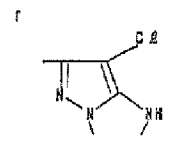
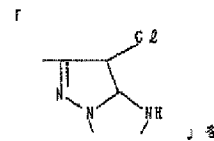
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
 名 称 (520)富士写真フイルム株式会社
 代表者 大 西 寛

通 信 先 〒106 東京都港区西麻布3丁目26番30号
 富士写真フイルム株式会社 東京本社
 電話 (406) 2537



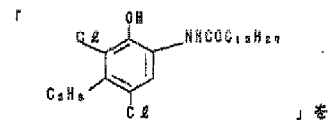
4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄
5. 補正の内容 明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

1) 第44頁の(M12)の化学構式の



と補正する。

2) 第113頁3行目の





と修正する。

以上